



Titre: Couplage du sélénure de gallium bidimensionnel à des cavités
plasmoniques
Title: plasmoniques

Auteur: John Ibrahim
Author: John Ibrahim

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ibrahim, J. (2017). Couplage du sélénure de gallium bidimensionnel à des cavités
plasmoniques [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2907/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2907/>
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/2907/>

Directeurs de recherche: Sébastien Francoeur, & Stéphane Kéna-Cohen
Advisors: Sébastien Francoeur, & Stéphane Kéna-Cohen

Programme: Génie physique
Program: Génie physique

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

COUPLAGE DU SÉLÉNIURE DE GALLIUM BIDIMENSIONNEL À DES CAVITÉS
PLASMONIQUES

JOHN IBRAHIM
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
DÉCEMBRE 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

COUPLAGE DU SÉLÉNIURE DE GALLIUM BIDIMENSIONNEL À DES CAVITÉS
PLASMONIQUES

présenté par : IBRAHIM John

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MEUNIER Michel, Ph. D., président

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. KÉNA-COHEN Stéphane, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. GODBOUT Nicolas, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier les membres du jury, Michel Meunier et Nicolas Godbout de lire et d'évaluer ce travail.

Je tiens également à remercier mes directeurs de recherche, Sébastien Francoeur et Stéphane Kéna-Cohen, pour toute l'aide que vous m'avez apportée pendant la durée de ma maîtrise. Ce travail aurait été impossible sans vos judicieux conseils.

J'aimerais également remercier mes collègues de laboratoire, Alaric Bergeron, Anne-Laurence Phaneuf-l'Heureux, Fabio Barachati, Jean-Francis Germain, Julien Brodeur, Soroush Hafezian, Aravindan Sridharan, Philippe St-Jean, Gabriel Éthier-Majcher, Zia Ullah Khan Mohammed et Elad Eizner. Merci d'avoir toujours été disponible pour répondre à mes questions et de m'aider dans mon travail.

De plus, j'aimerais remercier tous mes collègues de bureau. Merci d'avoir été présent pour répondre à mes questions. Je vous souhaite une bonne continuité dans tous vos projets.

Finalement, je tiens à remercier ma famille et mes amis. Merci de m'avoir toujours supporté au travers de mes études et d'avoir cru en moi. Ce travail n'aurait pu être accompli sans vous.

RÉSUMÉ

Les matériaux bidimensionnels sont des matériaux convoités pour leurs propriétés inusitées et sont donc sujet d'une grande effervescence. Le sélénure de gallium (GaSe) est un matériau 2D qui attire beaucoup d'attention due à ses propriétés intéressantes d'optique non linéaire et de spintronique. Il est également un excellent candidat pour son utilisation dans des cavités plasmoniques, cavité qui permet d'amplifier l'émission d'un émetteur, grâce à son moment dipolaire de transition hors plan. En outre, l'intensité de la photoluminescence (PL) du GaSe mince est généralement très faible et son couplage aux cavités plasmoniques permettra de mesurer plus aisément sa luminescence. L'objectif principal de ce projet de recherche est de réaliser le couplage du GaSe mince aux cavités plasmoniques et ainsi démontrer l'amplification de la PL grâce à ces cavités plasmoniques.

Dans un premier temps, la PL du cristal de GaSe et de flocons exfoliés à partir du cristal sont mesurées. Pour le cristal de GaSe, une dépendance surquadratique de l'intensité de la PL en fonction de la puissance d'excitation a été déterminée pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation différentes. Également, une étude temporelle de la PL a déterminé deux temps de recombinaison, un temps de recombinaison dominant à de petits temps t , $\tau_c = 0,25 - 1,1$ ns, et un temps dominant à de longs temps t , $\tau_l = 1 - 5$ ns. Des mesures en fonction de la température ont permis de déterminer une dépendance surquadratique de la PL en fonction de la puissance d'excitation pour toutes les températures entre 80 K - 296 K. Les mesures sur les flocons ont déterminé une dépendance surlinéaire de la PL en fonction de la puissance d'excitation ainsi que des temps de vie de recombinaison des porteurs de charges de $\tau_c = 40 - 230$ ps et $\tau_l = 0,2 - 1$ ns. Une modélisation de la structure de bandes du GaSe a été complétée pour expliquer la dépendance surquadratique à basse puissance d'excitation. Il a été déterminé qu'un pompage d'électrons au point M et un transfert de ces électrons au point Γ de la bande de conduction avant de recombiner radiativement sous forme de PL est nécessaire pour obtenir une dépendance surquadratique. La présence de niveaux de défauts est également nécessaire.

Ensuite, la dépendance de la longueur d'onde de résonance du mode fondamental de la cavité plasmonique ainsi que le facteur d'amplification de luminescence en fonction des paramètres géométriques du système est déterminé à l'aide de simulations par éléments finis. Il est démontré que la longueur d'onde de résonance augmente en fonction de la taille du nanocube d'argent, diminue en fonction de la largeur d'interstice et augmente en fonction de l'indice de réfraction dans la cavité. De plus, le facteur d'amplification maximal, EF_{max} , augmente en

fonction de la taille de la cavité, diminue en fonction de la largeur de l'interstice et diminue en fonction de l'indice de réfraction dans la cavité. La redirection de l'émission d'un dipôle dans la cavité est également démontrée à l'aide de simulations. Expérimentalement, l'amplification de luminescence du GaSe par la cavité plasmonique a été démontrée. Une amplification de PL de $EF = 7,4 \pm 0,2$ a été mesurée pour le système composé d'une couche d'or d'une épaisseur de 75 nm et un nanocube d'argent de $d_{Ag} = 75 \pm 10$ nm.

ABSTRACT

2D materials have long been the focus of intense research activities due to very interesting properties arising from quantum confinement. Gallium selenide (GaSe) is one such material that has received interest, in part due to its very strong nonlinear optical properties and also for spintonic applications. It has an anisotropic band structure with an out of plane dipole transition which makes it an excellent candidate for use in plasmonic nanocavities. These cavities are used to enhance the photoluminescence (PL) emission of emitters embedded in them, and could be used to more effectively detect PL from ultrathin GaSe which has a very weak emission in part due to its out of plane transition. The main objective of this project was to couple ultrathin GaSe to plasmonic nanocavities.

Firstly, we investigate the PL properties of a GaSe crystal and from mechanically exfoliated GaSe flakes. Measurements on a GaSe crystal show a superquadratic PL dependance with excitation power for small excitation powers. Measurements with a pulsed laser show a bi-exponential decay of PL intensity with values ranging from $\tau_c = 0.25 - 1.1$ ns for the short lifetime and $\tau_l = 1 - 5$ ns for the long lifetime. Temperature dependant measurements have shown a superquadratic dependance as function of excitation power for all temperatures ranging from 80 K - 296 K. PL measurements on GaSe flakes show a superlinear power dependance at the same excitation powers as well as lifetimes ranging from $\tau_c = 40 - 230$ ps and $\tau_l = 0.2 - 1$ ns. A modelisation of the recombination processes in GaSe has been completed to explain the superquadratic PL intensity as function of excitation power for the GaSe crystal. Pumping of electrons to the M point of the lowest conduction band and then transfer of these electrons to the Γ point is a key ingredient to obtain superquadratic dependance. The presence of defect levels and trapping of electrons and holes is also a key ingredient, and is shown to greatly affect the recombination processes.

The amplification of luminescence of an emitter in a plasmonic nanocavity was investigated using the finite elements method. The wavelength of the fundamental plasmonic mode is shown to increase with nanocube length, decrease with gap thickness and increase with refractive index in the cavity. Also, the amplification factor at resonance is shown to increase with nanocube length, decrease with gap thickness and decrease with refractive index in the cavity. The redirection of the emission due to plasmonic cavity is also shown using simulations. Finally, the coupling of plasmonic nanocavities with GaSe was experimentally realised with $d_{Ag} = 75 \pm 10$ nm silver nanocubes, a $e_{Au} \approx 75$ nm thick gold layer and exfoliated GaSe flakes. An enhancement factor of $EF = 7.4 \pm 0.2$ was measured.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 PROPRIÉTÉS DU SÉLÉNIURE DE GALLIUM	4
2.1 Structure cristallographique	4
2.2 Structure électronique	5
2.3 Règles de sélection optique	7
2.4 Propriétés optiques	10
2.5 Propriétés de minces flocons de GaSe	15
CHAPITRE 3 CAVITÉS PLASMONIQUES	19
3.1 Amplification de la photoluminescence	19
3.2 Modes plasmoniques des cavités	25
3.3 Applications des cavités plasmoniques	27
CHAPITRE 4 PHOTOLUMINESCENCE DU SÉLÉNIURE DE GALLIUM	30
4.1 Cristaux de GaSe	30
4.1.1 Photoluminescence à température ambiante	30
4.1.2 Photoluminescence en fonction de la température	38
4.2 Flocons de GaSe	41
4.2.1 Dépendance en puissance	42
4.2.2 Mesure de temps de vie	43
4.3 Modélisation des processus de recombinaison	44

CHAPITRE 5	AMPLIFICATION DE LUMINESCENCE	51
5.1	Simulations par éléments finis	51
5.1.1	Ondes planes incidentes sur une cavité plasmonique	52
5.1.2	Dipôle émetteur dans une cavité plasmonique	54
5.2	Mesures expérimentales	62
CHAPITRE 6	CONCLUSION	69
RÉFÉRENCES	71

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Groupe ponctuel D_{3h}	9
Tableau 4.1	Taux de transferts des porteurs de charges pour les différents modèles	49

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schématisation de la séparation de charges à la surface d'une nanoparticule due à un champ électrique extérieur.	2
Figure 1.2	Schématisation d'une antenne nanoplasmonique composée d'un nanocube d'argent d'une largeur de 75 nm, d'une couche d'or et d'une mince couche de GaSe de 10 nm séparant l'or et l'argent.	2
Figure 2.1	Une monocouche de GaSe de vue de côté (a) et de vue du haut (b). Adaptée avec permission de Ueno et <i>al</i> [1].	4
Figure 2.2	Les 4 polytypes différents du GaSe : a) $\epsilon - GaSe$, b) $\gamma - GaSe$, c) $\beta - GaSe$ et d) $\delta - GaSe$. Adaptée avec permission de Madelung [2].	5
Figure 2.3	a) Image AFM de la surface de GaSe dans le plan (001). Des défauts de type <i>Hillock</i> sont présents sur la surface du cristal en tant que point ponctuel blanc. b) Profil AFM donné par la ligne verte sur l'image en a). Les défauts ont une hauteur de 20-35 nm et un diamètre d'environ 200 nm. Adaptée avec permission de Kokh et <i>al</i> [3].	6
Figure 2.4	La structure de Bande du GaSe obtenu par une méthode de calcul <i>ab initio</i> . Le GaSe possède une bande interdite directe à Γ et une bande interdite indirecte $\Gamma - M$. Les points expérimentaux obtenus par spectroscopie photoélectrique résolue en angle [4] ont été ajoutés aux fins de comparaison. Adaptée avec permission de Olguín et <i>al</i> [5].	7
Figure 2.5	Coefficient d'absorption α du GaSe et du InSe en fonction de la l'énergie. Une schématisation de la structure de bande du GaSe est présentée pour faire le lien entre les pics du coefficient d'absorption et les transitions électroniques. Adaptée avec permission de Segura et <i>al</i> [6].	8
Figure 2.6	Spectre de PL du GaSe à 30 mW/cm ² à température pièce. Adaptée avec permission de Capozzi [7].	10
Figure 2.7	Spectre de PL du GaSe à a) 400 mW/cm ² , b) 40 mW/cm ² et à c) 3 mW/cm ² . Les spectres ont été mesurés à une température de 80 K. Adaptée avec permission de Capozzi [7].	11
Figure 2.8	Intensité de la PL intégré des pics A-D en fonction de la puissance d'excitation à une température de 80 K. Adaptée avec permission de Capozzi [7].	12

Figure 2.9	Schématisation de l'effet du dopage par du cuivre dans la recombinaison des électrons dans la bande interdite indirecte du GaSe. DCB correspond au minimum de la bande de conduction au point Γ , ICB correspond au minimum de la bande de conduction au point M du GaSe, IFE correspond au niveau énergétique des excitons libres indirects, IBE correspond au niveau énergétique des excitons liés indirects et IL correspond au niveau énergétique des impuretés. L_C et L_D sont les intensités respectives des pics C et D, g correspond au taux de génération d'électrons au point M de la bande de conduction et $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ et η sont des coefficients de transferts. Adaptée avec permission de Capozzi [8].	13
Figure 2.10	Spectres de photoluminescence d'un crystal de GaSe à deux emplacements différents. Avec permission de Fan et <i>al</i> [9].	14
Figure 2.11	Images SEM de monocouches de GaSe crû pendant a) 2 minutes, b) 5 minutes et c) 10 minutes. Images AFM des monocouches de GaSe crû par d) 2 minutes, e) 5 minutes et f) 10 minutes. Adaptée avec permission de Li et <i>al</i> [10].	16
Figure 2.12	Bande de valence à proximité du point Γ d'un échantillon massif à une monocouche. Adaptée avec permission de Rybkovskiy et <i>al</i> [11]. . . .	17
Figure 2.13	Bandes de valences dans la direction $\Gamma - K$ mesurées par ARPES pour a) une monocouche, b) une bicouche et c) une tricouche de GaSe pour une énergie incidente de $h\nu = 60$ eV. Adaptée avec permission de Aziza et <i>al</i> [12].	18
Figure 2.14	Photoluminescence du GaSe pour plusieurs différentes épaisseurs. Adaptée avec permission de Andres-Penares et <i>al</i> [13].	18
Figure 3.1	Schématisation d'une cavité plasmonique formée par un nanocube d'argent de 65-95 nm de largeur espacés de $d = 5 - 15$ nm d'une couche d'or de 50 nm. Un dipôle émetteur est placé dans l'interstice. Adaptée avec permission de Akselrod et <i>al</i> [14].	19
Figure 3.2	a) Schématisation du système énergétique de la cavité plasmonique. La cavité plasmonique excitée par un photon $\hbar\omega_{exc}$. Les flèches droites correspondent à des transitions radiatives et les flèches ondulées correspondent à des transitions non-radiatives. b) Domaine de simulation du système NPOM (nanoparticule sur un miroir) excité par une onde incidente. Adaptée avec permission de Ciraci et <i>al</i> [15].	20

Figure 3.3	FP (a) et QE (b) simulé en fonction de la position du dipôle en (x, y) dans la cavité. Le dipôle est vertical et l'efficacité quantique du dipôle hors cavité est de $QE_0 = 0,2$. Adaptée avec permission de Akselrod et <i>al</i> [14].	22
Figure 3.4	a) Moyenne de l'amplification du taux d'excitation et amplification du taux d'excitation à la position d'émission maximale \mathbf{r}_{max} en fonction de la largeur de l'interstice. b) Moyenne de l'efficacité quantique et efficacité quantique à la position d'émission maximale \mathbf{r}_{max} en fonction de la largeur de l'interstice. c) Mesures expérimentales et simulations de la moyenne du facteur d'amplification ($\langle EF \rangle_{exc}$) en fonction de la largeur de l'interstice. Les mesures et les simulations sont effectuées sur des molécules de ruthénium (émission à $\lambda = 650$ nm). Adaptée avec permission de Akselrod et <i>al</i> [14].	23
Figure 3.5	Mesures de temps de vie de molécule de Cy5 dans un film poly-électrolyte sur du verre, sur un film d'argent et dans une cavité plasmonique. Adaptée avec permission de Rose et <i>al</i> [16].	24
Figure 3.6	Profil d'émission d'une molécule de ruthénium sur du verre (a) et dans une cavité (b) obtenus par simulation. L'efficacité de collection avec un objectif ayant une ouverture numérique de 0,9 est de $\eta_0 = 14\%$ pour les molécules sur du verre et de $\eta_{cav} = 84\%$ pour les molécules dans la cavité. Adaptée avec permission de Akselrod et <i>al</i> [17].	24
Figure 3.7	a) Spectre de réflectivité des cavités pour plusieurs hauteurs d'interstices d et pour trois largeurs (75 nm, 100 nm et 140 nm) différentes. b) Position de la résonance fondamentale du système en fonction de la taille de la nanoparticule pour plusieurs valeurs de d différentes. c) Forme des cubes en fonction de la taille (schématisation et images SEM). Les particules deviennent non-cubiques à une certaine largeur, engendrant des faces moins larges. Ceci diminue la longueur d'onde de résonance pour de grandes largeurs de cubes. Le milieu séparant la couche d'or et les nanoparticules sont un film polymère composé de couches de PAH/PSS. Adaptée avec permission de Akselrod et <i>al</i> [18].	26
Figure 3.8	a) Spectre de diffusion pour le système NCOM irradié par une onde polarisée TE ou TM dans les longueurs d'onde du visible (largeur du nanocube de 81 nm et largeur de l'interstice de 8 nm). b) Champ électrique à la surface du dessous du nanocube pour les pics de résonance en (a). Adaptée avec permission de Lassiter et <i>al</i> [19].	26

Figure 3.9	Intensité de la fluorescence des QDs de CdSe/ZnS en fonction de l'intensité d'excitation pour des QDs sur du verre, des QDs sur un film d'or et pour des QDs dans des nanocavités (3 cavités différentes). Adaptée avec permission de Hoang et <i>al</i> [20].	27
Figure 3.10	Temps de vie d'un QD CdSe/ZnS sur le verre et couplé à une cavité plasmonique. La fonction réponse du système (IRF) est incluse pour démontrer que le temps de vie τ_{fast} est limité par l'instrumentation. Adaptée avec permission de Hoang et <i>al</i> [21].	28
Figure 3.11	Schématisation du couplage d'une monocouche de MoS ₂ à une cavité plasmonique. Adaptée avec permission de Akselrod et <i>al</i> [22].	28
Figure 3.12	Intensité de la PL (normalisé par rapport à la puissance d'excitation et au temps d'intégration) d'une monocouche de MoS ₂ sur du verre (courbe bleue) et d'une monocouche de MoS ₂ couplé à une cavité plasmonique (courbe rouge). L'encadré présente les pics de PL normalisés pour les deux cas et de la signature de diffusion typique d'une nanocavité. Adaptée avec permission de Akselrod et <i>al</i> [22].	29
Figure 4.1	Exemple d'un spectre de PL d'un cristal de GaSe. La puissance d'excitation du laser est de 8,2 W/cm ² et la longueur d'onde d'excitation est de 532 nm. Une courbe lorentzienne a été tracée et ajustée sur les données expérimentales afin de déterminer la longueur d'onde centrale, la largeur à mi-hauteur ainsi que l'intensité intégrée.	31
Figure 4.2	Intensité du pic de PL intégré en fonction de la densité de photons absorbés par seconde. Les résultats pour le cristal 1 sont obtenus pour une excitation à 405 nm dans une atmosphère d'air. Les résultats pour le cristal 2 sont obtenus à 514 nm dans une atmosphère d'air. Les résultats du cristal 3 sont obtenus pour une excitation à 532 nm dans une chambre à vide et les résultats des cristaux 4 et 5 sont obtenus à l'aide d'un laser supercontinuum (pulsés) ayant une émission centrée à 405 nm et à 532 nm dans une atmosphère d'air. Les droites correspondent à des ajustements de courbes linéaires. Les petites lignes verticales correspondent à des variation de la pente.	32
Figure 4.3	Coefficient S de la relation $I_{PL} = P_{exc}^S$ dans un régime de basse puissance d'excitation (a) et dans un régime de haute puissance d'excitation (b) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.	33

Figure 4.4	FWHM (a) et énergie de transition (b) du pic de PL en fonction de la densité de photons absorbés par seconde. Les résultats sont obtenus pour une diode laser à 405 nm dans une atmosphère d'air (cristal 1), une diode laser à 514 nm dans une atmosphère d'air (cristal 2), un laser supercontinuum (pulsés) centré à 405 nm (cristal 4) et 532 nm (cristal 5) dans une atmosphère d'air et un laser ND :Yag (532 nm) dans une chambre à vide (cristal 3). Une ligne pointillée à une puissance de $\phi = 2,0 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ indique le début d'une augmentation du FWHM et d'une diminution de l'énergie de transition en fonction de la puissance d'excitation.	35
Figure 4.5	Exemple d'une courbe de temps de vie pour un cristal de GaSe excité à 532 nm. Le pouvoir d'excitation du laser est de $8,2 \text{ W/cm}^2$. Une courbe bi-exponentielle est tracée et ajustée afin de déterminer les temps de vie des niveaux excités.	36
Figure 4.6	Temps de vie court (a) et long (b) en fonction de la densité de photons absorbés par seconde. Les courbes sont obtenues à l'aide d'un laser supercontinuum à 405 nm (cristal 4) et à 532 nm (cristal 5 et 6) dans une atmosphère d'air. Une ligne verticale indique la puissance d'excitation de transition où le temps de vie court τ_c cesse d'augmenter et commence à diminuer.	37
Figure 4.7	Courbes de PL du cristal de GaSe à $T = 80 \text{ K}$ (a et d), à $T = 120 \text{ K}$ (b et e) et à $T = 210 \text{ K}$ (c et f) à une puissance d'excitation de $\phi = 7,7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (rangée du haut) et à une puissance d'excitation de $\phi = 7,9 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (rangée du bas).	38
Figure 4.8	Paramètre S de dépendance en puissance de la PL à de différents emplacements sur le cristal en fonction de la température dans un régime de basse puissance d'excitation (a) et dans un régime de haute puissance d'excitation (b).	39
Figure 4.9	a) FWHM du pic de PL en fonction de la température. b) Énergie de transition en fonction de la température. Un ajustement de courbe de l'équation empirique de Varshni [23] sur les données de l'emplacement 1 est aussi présenté.	40
Figure 4.10	Image de flocons de GaSe en transmission.	41
Figure 4.11	Spectre de PL d'un flocon de GaSe. La longueur d'onde d'excitation est de 532 nm et la puissance d'excitation est de $\phi = 3,9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	42

Figure 4.12	Temps de vie court τ_c (a) et temps de vie long τ_l en fonction de la densité de photons absorbés par seconde. Le temps de vie court et le temps de vie long du temps de réponse de l'instrumentation (IRF) sont également présenté ($\tau_{c,IRF} = 17,1$ ps et $\tau_{l,IRF} = 204$ ps).	43
Figure 4.13	Mesure de temps de vie sur le flocon 1 à $p_{exc} = 95$ W/cm ² ($\phi = 5,1 \times 10^{23}$ cm ⁻³ s ⁻¹). La mesure est comparée à l'IRF du montage. . .	44
Figure 4.14	Schématisation du modèle de recombinaison du GaSe. Le maximum de la UVB à Γ est schématisé ainsi que les minimums de la LCB à Γ et M . n_Γ , n_M et p sont respectivement les concentrations d'électrons dans les niveaux Γ , M et la concentration de trous dans la UVB. P est la puissance d'excitation (en nombre de photons par unité de volume par seconde). G est un facteur entre 0 et 1 qui précise dans quelles bandes les électrons sont excités. α_Γ , α_M , α_p , β , et γ sont des taux de recombinaison. $X = \kappa n_M^2 p$ ou $X = \kappa n_M^2$ représente un transfert Auger ou un transfert du point M au point Γ dû au remplissage du minimum de la LCB au point M	45
Figure 4.15	Résultats de modélisation de l'intensité de la PL pour le modèle Auger (a) et pour le modèle <i>bandfilling</i> (b). Pour les deux modèles, le cas où les électrons sont excités au point Γ ($G = 0$) et le cas où les électrons sont excités au point M ($G = 1$) sont présentés. Les coefficients utilisés pour les modélisations sont présentés au tableau 4.1.	47
Figure 4.16	Résultats de modélisation de l'intensité de la PL en fonction de la puissance d'excitation ajustés à une courbe expérimentale de PL pour le modèle Auger (a) et pour le modèle <i>bandfilling</i> (b). $G = 0,978$ pour le modèle Auger et $G = 0,988$ pour le modèle <i>bandfilling</i> . Les coefficients utilisés pour les modélisations sont présentés au tableau 4.1. Les résultats expérimentaux ont été obtenus dans une atmosphère de vide à 250 K et la longueur d'onde d'excitation est de 532 nm. . .	48
Figure 4.17	a) Dépendance temporelle de l'intensité de la PL pour le modèle Auger avec les coefficients du tableau 4.1 et pour $G = 0,978$. b) Dépendance temporelle de l'intensité de la PL pour le modèle <i>bandfilling</i> avec les coefficients du tableau 4.1 et pour $G = 0,988$	48
Figure 5.1	Schématisation de la cavité plasmonique étudiée par simulations d'éléments finis. a) Simulation du comportement de la cavité excitée par une onde plane. b) Simulation de l'amplification du signal émis par un dipôle électrique dans la cavité.	52

Figure 5.2	a) Section efficace de diffusion, d'absorption et d'extinction du système de nanoantenne en fonction de la longueur d'onde de l'onde plane incidente. La taille du nanocube est de 75 nm, la largeur de l'interstice est de 10 nm et l'indice de réfraction du milieu dans l'interstice est de $n_{2D} = 1$. L'onde plane incidente est normale au substrat. b) Champ E_z dans la cavité aux deux résonances ($\lambda = 450$ nm et $\lambda = 590$ nm). .	54
Figure 5.3	a) Dépendance de la longueur d'onde de résonance du mode fondamental et du mode de 2e ordre de la cavité en fonction de la taille du nanocube. La largeur de l'interstice est de $g = 10$ nm et le milieu dans l'interstice a un indice de réfraction de $n_{2D} = 1$. b) Dépendance de la position des modes en fonction de la largeur de l'interstice. Le milieu de l'interstice a un indice de réfraction de $n_{2D} = 1$ et la taille du nanocube est de $d_{Ag} = 75$ nm. Pour les deux graphiques, l'onde plane incidente est normale à la surface.	55
Figure 5.4	a) Dépendance de la section efficace d'extinction maximale correspondant au mode fondamental et au mode de 2e ordre en fonction de la taille du nanocube. La largeur de l'interstice est de $g = 10$ nm et l'indice de réfraction dans la cavité est de $n_{2D} = 1$. b) Dépendance de $\sigma_{ext,max}$ en fonction de la largeur de l'interstice. La largeur du nanocube est fixé à $d_{Ag} = 75$ nm et le milieu dans la cavité a un indice de réfraction de $n_{2D} = 1$	56
Figure 5.5	a) QE , b) FP , et c) EF en fonction de la longueur d'onde d'émission d'un dipôle dans l'interstice de la cavité. La largeur de l'interstice est de $g = 10$ nm, la taille du nanocube est de $d_{Ag} = 75$ nm et l'indice du milieu dans l'interstice est de $n_{2D} = 1$. Le dipôle est à une hauteur médiane, entre le coin et le centre du cube $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$. . .	57
Figure 5.6	Variation de la position du maximum de EF (a) et de la valeur maximale de EF (b) en fonction de la largeur du nanocube. La largeur de l'interstice est de $g = 10$ nm et l'indice de réfraction du milieu de l'interstice est de $n_{2D} = 1,36$. Le dipôle est à une position $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$. .	58
Figure 5.7	Position du maximum de EF (a) et valeur maximale de EF (b) en fonction de l'indice de réfraction du milieu dans l'interstice. Les simulations ont été effectuées avec une taille de cube de $d_{Ag} = 75$ nm et une largeur d'interstice de $g = 10$ nm. La position du dipôle est à $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$	59

Figure 5.8	Effet de la largeur de l'interstice g sur la position (a) et la valeur (b) de EF_{max} . La largeur du nanocube est de $d_{Ag} = 75$ nm et l'indice du milieu dans la cavité est de $n_{cav} = 1,36$. Le dipôle est placé à la position $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$	60
Figure 5.9	Champ E_z dans l'interstice pour un dipôle placé vis-à-vis le coin du nanocube à la position $(-d_{Ag}/2; -d_{Ag}/2; g/2)$ (a) et pour un dipôle placé sur le bord de la cavité, entre deux coins $(0; -d_{Ag}/2; g/2)$ (b). Le \times représente la position du dipôle.	60
Figure 5.10	Le facteur d'amplification EF en fonction de la longueur d'onde d'émission du dipôle placé au centre de la cavité $(0; 0; g/2)$. La taille du cube est de $d_{Ag} = 75$ nm, la largeur de l'interstice est de $g = 2$ nm et l'indice dans la cavité est de $n_{2D} = 1,36$. Le champ E_z dans l'interstice à la résonance ($\lambda_{res} = 840$ nm) est également présenté. Le \times représente la position du dipôle.	61
Figure 5.11	Norme du champ électrique loin de l'émetteur en fonction de l'angle dans le plan formé par la normale $\vec{n} = (1; 1; 0)$. a) Dipôle dans un milieu homogène d'air. b) Dipôle dans une couche d'un matériau de $n_{2D} = 1.36$ de $g = 10$ nm d'épaisseur sur un substrat de SiO_2 . c) Une couche d'or de $e_{Au} = 50$ nm est ajoutée sous la couche de LiF . d) Un nanocube d'argent de $d_{Ag} = 75$ nm est ajouté au-dessus de l'émetteur. Pour tous les cas, le dipôle est placé à la position $(-d_{Ag}/2; -d_{Ag}/2; g/2)$ et l'émission est à 730 nm, soit à la résonance plasmonique fondamentale dans le système NCOM. Le cône formé des lignes pointillées délimite la collection obtenue avec un objectif ayant une ouverture numérique de $NA = 0,75$	62
Figure 5.12	Le champ électrique loin du substrat pour une antenne nanoplasmonique formée d'un cube de $d_{Ag} = 75$ nm, d'une largeur d'interstice de $g = 10$ nm et d'un indice de réfraction dans la cavité de $n_{2D} = 1,36$. La position du dipôle est de $(-d_{Ag}/2; -d_{Ag}/2; 0)$ a) Vue du haut de la norme du champ électrique. Les plans $\vec{n} = (1, 1, 0)$ et $\vec{n} = (1, -1, 0)$ sont illustrés. b) La norme du champ électrique dans le plan $\vec{n} = (1, -1, 0)$. Les lignes pointillées correspondent au cône de radiation capté par un objectif ayant une ouverture numérique de $NA = 0,75$	63
Figure 5.13	Image en illumination en champ sombre d'un échantillon de nanocavités.	63
Figure 5.14	Spectre en champ sombre de la cavité 1 (a) et de la cavité 2 (b) de l'image 5.13.	64

Figure 5.15	Carte de PL d'une nanocavité formé d'un flocon de GaSe entre une couche d'or de $e_{Au} = 75, 13$ nm d'épaisseur et d'un nanocube de largeur $d_{Ag} = 75 \pm 10$ nm.	65
Figure 5.16	Spectres de PL (a) et mesures de temps de vie (b) de la cavité et du flocon. L'amplification de PL est clairement démontrée par les spectres de PL aux deux emplacements différents tandis que les temps de vie des processus de recombinaison sont limités par le temps de réponse de l'instrumentation (aussi présenté).	66
Figure 5.17	Carte de PL d'une nanocavité formé d'un flocon de GaSe entre une couche d'or de $e_{Au} \approx 75$ nm d'épaisseur et d'un nanocube de largeur $d_{Ag} = 75 \pm 10$ nm.	67
Figure 5.18	a) Image d'illumination en champ sombre d'un cube sur un flocon de GaSe. b) Carte de PL de $10 \mu\text{m}$ par $10 \mu\text{m}$ centrée sur le nanocube. Une augmentation ponctuelle de PL n'est pas observée à l'emplacement du cube.	68

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

PL	Photoluminescence
GaSe	Sélénium de Gallium
QE	Efficacité quantique
FP	Facteur de Purcell
EF	Facteur d'amplification
AFM	Microscopie à force atomique
RHEED	Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante
SEM	Microscopie électronique à balayage
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
ARPES	Spectroscopie de photoémission résolue en angle
<i>irrep</i>	Représentation irréductible
LCB	Bande de conduction la plus basse
UVB	Bande de valence la plus élevée
LP	Plasmons localisés
SPP	Polariton de plasmons de surface
NCOM	Nanocube sur un miroir
NPOM	Nanoparticule sur un miroir
FWHM	Largeur à mi-hauteur
IRF	Fonction de réponse de l'instrumentation
PML	Couche absorbante parfaitement adaptée

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'isolement du graphène, matériau bidimensionnel obtenu par exfoliation du graphite [24], a poussé la recherche sur ce type de matériau en vue de les utiliser dans la prochaine génération de matériau électronique. Ces matériaux lamellaires, dont l'isolement d'une seule couche est possible, peuvent être conducteurs, isolants ou semi-conducteurs, ce qui suppose qu'ils peuvent être utilisés pour un grand nombre d'applications tels que des transistors [25], des photodiodes, des conducteurs transparents, etc. Ils permettent de faire le design de pièces électroniques efficaces tout en utilisant très peu de matériau, ce qui est très convoité en électronique. En outre, dû à leur structure lamellaire, ils peuvent être empilés pour former ce qu'on nomme des hétérostructures de Van Der Waals afin d'obtenir des propriétés intéressantes [26].

Le sélénure de gallium (GaSe) est un tel matériau semi-conducteur lamellaire étant intéressant grâce à ses propriétés en tant que matériau d'optique non linéaire [27], de spintronique [28, 29], etc. De plus, un transistor à base de ce matériau a été conçu [30] et il a été employé comme matériau dans une hétérostructure [12]. Le GaSe possède une transition directe et indirecte, la dernière étant environ 20 meV plus basse que la transition directe [31, 7]. L'énergie associée à cette transition est très dépendante de l'épaisseur du GaSe [11], ce qui fait de ce matériau un excellent candidat pour des sources optiques accordables. De plus, la structure de bandes du GaSe est hautement anisotropique et les transitions sont polarisées hors du plan du matériau [31].

Toutefois, la photoluminescence (PL) émise par le GaSe mince est difficile à mesurer, en partie car le matériau s'oxyde rapidement à l'air ambiant [13, 32] et, car l'intensité de l'émission est très faible lorsque l'épaisseur du GaSe est réduite [33]. Également, la transition dans le GaSe est polarisée hors du plan du matériau, et donc l'émission est émise dans le plan et plus difficile à collecter.

Pour remédier à ce problème, nous avons couplé ce matériau à des antennes nanoplasmoniques. Ces dernières utilisent des plasmons de surfaces, c'est-à-dire, une oscillation collective d'électrons, afin d'amplifier et de rediriger le signal émis par le GaSe telle une antenne optique. Ces plasmons de surfaces permettent de confiner l'énergie optique sur des dimensions nanométriques. Un bon candidat pour un matériau plasmonique, tel que l'or ou l'argent, est un matériau ayant une partie réelle de la permittivité relative négative $\text{Re}(\varepsilon_m) < 0$ et très peu de pertes (partie imaginaire très petite) $\text{Im}(\varepsilon_m) \ll -\text{Re}(\varepsilon_m)$ [34]. Un exemple d'un plasmon de surface est illustré à la figure 1.1 pour une nanoparticule d'or.

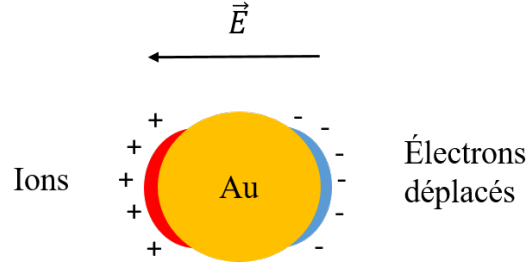


Figure 1.1 Schématisation de la séparation de charges à la surface d'une nanoparticule due à un champ électrique extérieur.

Une cavité plasmonique (antenne nanoplasmonique) permet de confiner l'énergie des plasmons de surfaces dans une cavité de type Fabry-Pérot, et ainsi amplifier le champ électrique et donc la PL d'un émetteur intégré dans la cavité. De plus, dû à la géométrie du système (voir figure 1.2) ces cavités se couplent très bien à des transitions hors plan, et redirige l'émission normale au substrat [14]. En outre, ces dernières se couplent très bien au matériau bidimensionnel grâce à leur géométrie [22].

Donc, le GaSe est un excellent candidat pour son utilisation avec l'antenne nanoplasmonique. En effet, la transition excitonique dans le GaSe est hors plan, direction de transition qui est amplifiée par la cavité. De plus, il est facile d'obtenir de minces couches de GaSe par exfoliation mécanique et l'amplification et la redirection de la PL du GaSe peuvent permettre de mesurer la PL du GaSe mince, qui est très difficile à observer par des mesures conventionnelles. Ceci permettra également d'utiliser le GaSe mince comme source d'éclairage pour des diodes électroluminescentes, et ainsi obtenir un éclairage énergétiquement efficace avec une utilisation de matériau moindre.

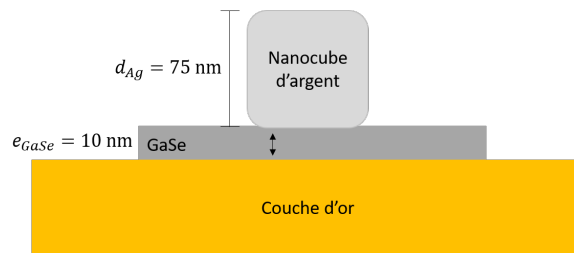


Figure 1.2 Schématisation d'une antenne nanoplasmonique composée d'un nanocube d'argent d'une largeur de 75 nm, d'une couche d'or et d'une mince couche de GaSe de 10 nm séparant l'or et l'argent.

En somme, le but principal de ce projet est de réaliser le couplage du GaSe mince aux antennes nanoplasmoniques et d'évaluer l'amplification possible avec ce matériau. Pour faire

ceci, nous devons tout d'abord déterminer les processus de recombinaison dans le GaSe, afin de bien comprendre les mécanismes reliés à l'émission dans ce semiconducteur. Également, nous devons étudier en détail les cavités plasmoniques, leur fonctionnement et l'influence des paramètres géométriques sur ce système.

Le présent mémoire présente les informations utiles ainsi que les résultats obtenus pendant toute la durée du projet. Dans un premier temps, une revue de littérature sur le séléniure de gallium est présentée. D'abord, il sera question de la structure cristallographique d'une monocouche, ainsi que du cristal de GaSe. Sa structure électronique et son coefficient d'absorption est également présentée. En outre, les règles de sélection optiques des transitions dans le GaSe sont expliquées. Par la suite, il est question des propriétés optiques du matériau et finalement, les propriétés de minces flocons de GaSe sont présentées.

Ensuite, un chapitre est consacré à une revue de littérature des cavités plasmoniques. Dans cette section, il sera d'abord question des mécanismes par lequel la PL d'un émetteur dans une cavité est amplifié. Par la suite, les modes plasmoniques d'une cavité sont étudiés. Enfin, quelques applications des cavités plasmoniques sont présentées, dont leur couplage aux points quantiques et aux matériaux bidimensionnels.

Par la suite, une section est consacrée aux mesures de photoluminescence effectuées sur le GaSe. Dans un premier temps, il est question de mesures de photoluminescences à température pièce dans un régime continu et en fonction du temps. Ensuite, des mesures de PL dans un régime continu à différentes températures entre 80 K et 296 K sont présentées. Puis, il est question de mesures de PL à températures pièces sur des flocons de GaSe, exfoliés à partir du cristal et ayant des épaisseurs différentes. Finalement, une modélisation des processus de recombinaison est effectuée afin d'expliquer les mécanismes de recombinaison dans ce matériau.

Enfin, les résultats reliés à l'amplification de la luminescence dus au couplage du matériau bidimensionnel à la cavité plasmonique sont présentés. D'une part, il est question des résultats de simulations déterminant l'effet des paramètres géométriques de l'antenne sur l'émetteur. D'autre part, le couplage de flocons de GaSe à des cavités plasmoniques a été effectué.

CHAPITRE 2 PROPRIÉTÉS DU SÉLÉNIURE DE GALLIUM

Ce chapitre a comme but de faire une revue de littérature sur le sélénure de gallium. Plus particulièrement, il sera question de sa structure cristallographique, de sa structure électronique, des règles de sélections optiques, de ses propriétés optiques ainsi que des propriétés de minces flocons de GaSe.

2.1 Structure cristallographique

Le GaSe est un matériau lamellaire. Des liaisons covalentes relient les atomes d'une même couche et des liaisons de Van der Waals lient les couches les unes aux autres. Une monocouche de GaSe est constitué de 4 couches monoatomiques de séquence Se-Ga-Ga-Se tel qu'illustré à la figure 2.1. Le groupe d'espace de symétrie d'une monocouche de GaSe est le D_{3h}^1 [31]. L'épaisseur d'une monocouche de GaSe est d'environ 0.8 nm [12, 35].

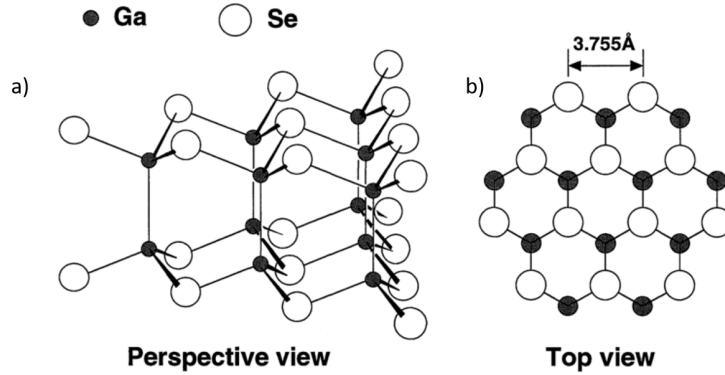


Figure 2.1 Une monocouche de GaSe de vue de côté (a) et de vue du haut (b). Adaptée avec permission de Ueno et *al* [1].

Un cristal de GaSe possède 4 polytypes différents obtenus par des empilements de monocouches distincts, impliquant une rotation et/ou une translation de celle-ci (voir figure 2.2) [31]. Dans cette figure, la maille primitive est délimitée par les lignes pointillées. Les polytypes ϵ , β et δ ont tous une structure hexagonale tandis que le polytype γ a une structure rhombohédrale [36]. Les polytypes ϵ -GaSe, γ -GaSe, β -GaSe et δ -GaSe ont respectivement un groupe d'espace de symétrie D_{3h}^1 , C_{3v}^5 , D_{6h}^4 et C_{6v}^4 [31, 36].

La constante de maille, a , distance entre deux atomes de Se dans le plan est de $a = 3,755 \text{ \AA}$ (voir figure 2.1) [36, 4]. Dans le cristal, un atome de Se possède trois atomes de Se comme

voisins supplémentaires. La distance Se-Se entre deux atomes dans des couches séparées est de $d = 3,6 \text{ \AA}$ pour tous les polytypes [31].

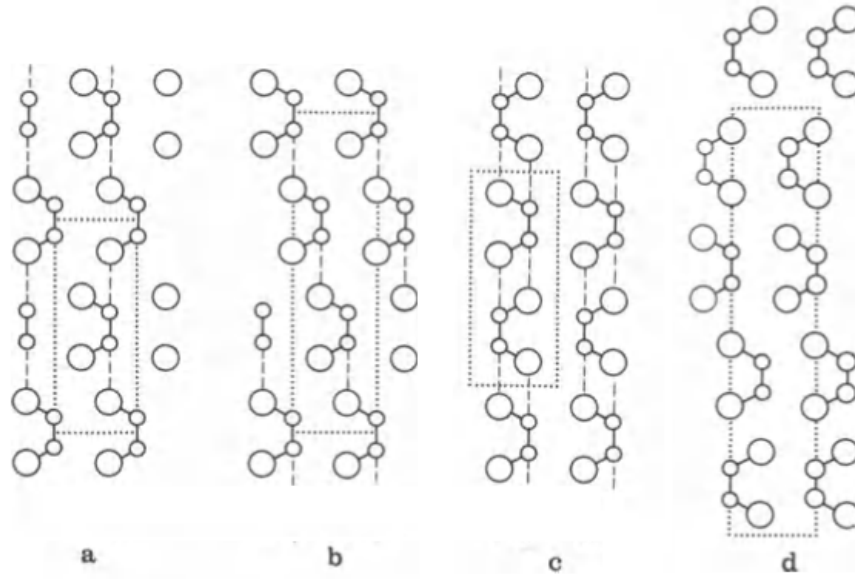


Figure 2.2 Les 4 polytypes différents du GaSe : a) $\epsilon - GaSe$, b) $\gamma - GaSe$, c) $\beta - GaSe$ et d) $\delta - GaSe$. Adaptée avec permission de Madelung [2].

Les techniques de croissance les plus communes pour le GaSe sont les méthodes de Bridgman et Stockbarger [37]. La technique Bridgman donne un mélange des polytype ϵ et γ [31]. En effet, des défauts d'empilements lors de la croissance permet passer d'un polytype à l'autre (voir figure 2.2), ce qui explique la présence des deux polytypes dans les cristaux.

Une analyse des défauts les plus communs dans le GaSe crû par la méthode Bridgman ont été identifié par AFM, RHEED et SEM. Le type de défaut le plus abondant dans le cristal est un défaut de type *Hillock* (voir figure 2.3) d'une hauteur de 20-35 nm et d'un diamètre d'environ 200 nm [3].

2.2 Structure électronique

La structure électronique du GaSe a été calculée pour une première fois par une approche de liaison forte semi-empirique dans une approximation 2D du matériau. L'idée était qu'étant donné que le spectre de réflectivité du cristal est très semblable pour tous les polytypes de GaSe, les règles de sélection optiques doivent découler principalement de la symétrie d'une monocouche [38]. Plus récemment, une approche 3D par la méthode de liaison forte a été

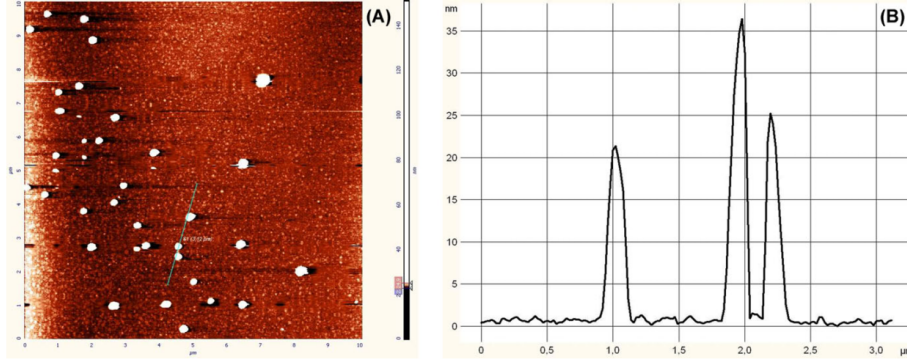


Figure 2.3 a) Image AFM de la surface de GaSe dans le plan (001). Des défauts de type *Hillock* sont présents sur la surface du cristal en tant que point ponctuel blanc. b) Profil AFM donné par la ligne verte sur l'image en a). Les défauts ont une hauteur de 20-35 nm et un diamètre d'environ 200 nm. Adaptée avec permission de Kokh et *al* [3].

complétée sur le GaSe [39]. Les résultats obtenus sont plus exacts que ceux utilisés avec une approximation bidimensionnelle du matériau, mais laissent encore à désirer lorsqu'ils sont comparés avec des mesures expérimentales dues à des approximations numériques.

La figure 2.4 présente la structure de bande du GaSe calculé par une étude *ab initio* sur le ϵ -GaSe [5]. La bande de conduction la plus basse (LCB ou *lowest conduction band*) est principalement dérivée d'orbital Ga s et la bande de valence la plus élevée (UVB ou *uppermost valence band*) est principalement dérivé d'orbitales Se p_z [29]. Le GaSe est dit comme ayant une bande interdite pseudo-directe car deux transitions optiques sont présentes, une transition directe au point Γ de la zone de Brillouin ainsi qu'une transition indirecte Γ -M, environ 20-50 meV plus basse que la transition directe [27, 39, 40, 41]. En outre, dû à l'anisotropie du champ cristallin du matériau (champ électrique produit par les charges avoisinantes) et de l'interaction spin-orbite, les bandes de valences dérivées principalement d'orbitales Se p_x et Se p_y sont respectivement de 1,2 et 1,6 eV plus basses que la UVB [29, 28].

La figure 2.5 présente le coefficient d'absorption du GaSe en fonction de l'énergie. Il y a trois résonances distinctes correspondant aux trois transitions électroniques de la structure de bande schématisée dans la figure 2.5. Le pic principal de résonance (à 2 eV) correspond à l'exciton de la transition directe du GaSe. Les autres résonances correspondent aux transitions entre les bandes de valence inférieures et la LCB. Le coefficient d'absorption du sélénure de gallium est très faible comparé à d'autres semiconducteurs. Par exemple, à 532 nm, le Si, un matériau ayant une transition indirecte à 1,1 μm , a un coefficient d'absorption d'environ 7850 cm^{-1} [42]. Ceci est de loin supérieur au GaSe (environ 1500 cm^{-1}) même si ce dernier présente une transition directe à 620 nm. En outre, le GaAs, un matériau ayant une transition

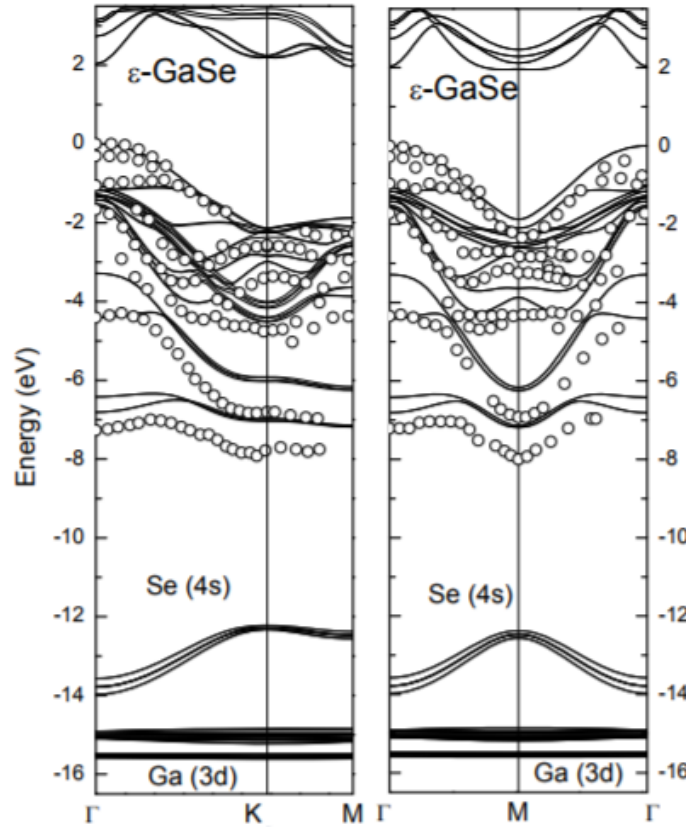


Figure 2.4 La structure de Bande du GaSe obtenu par une méthode de calcul *ab initio*. Le GaSe possède une bande interdite directe à Γ et une bande interdite indirecte $\Gamma - M$. Les points expérimentaux obtenus par spectroscopie photoélectrique résolue en angle [4] ont été ajoutés aux fins de comparaison. Adaptée avec permission de Olguín et *al* [5].

directe, a un coefficient d'absorption d'environ 5×10^4 [43], beaucoup plus élevé que pour le GaSe.

2.3 Règles de sélection optique

Dans cette section, les règles de sélection des transitions optiques, très utiles pour la compréhension des mécanismes liés à l'absorption et à l'émission de photons, seront présentées. Seulement le polytype ϵ -GaSe sera considéré, puisqu'il s'agit du polytype dominant dans les cristaux crû par la méthode Bridgman. Tel que mentionné auparavant, le groupe d'espace du ϵ -GaSe est le D_{3h}^1 [31]. On retrouve la table de caractère de ce groupe dans la notation de Bethe au tableau 2.1 [44].

Chaque colonne (sauf les deux dernières) de ce tableau correspond à une classe de symétrie

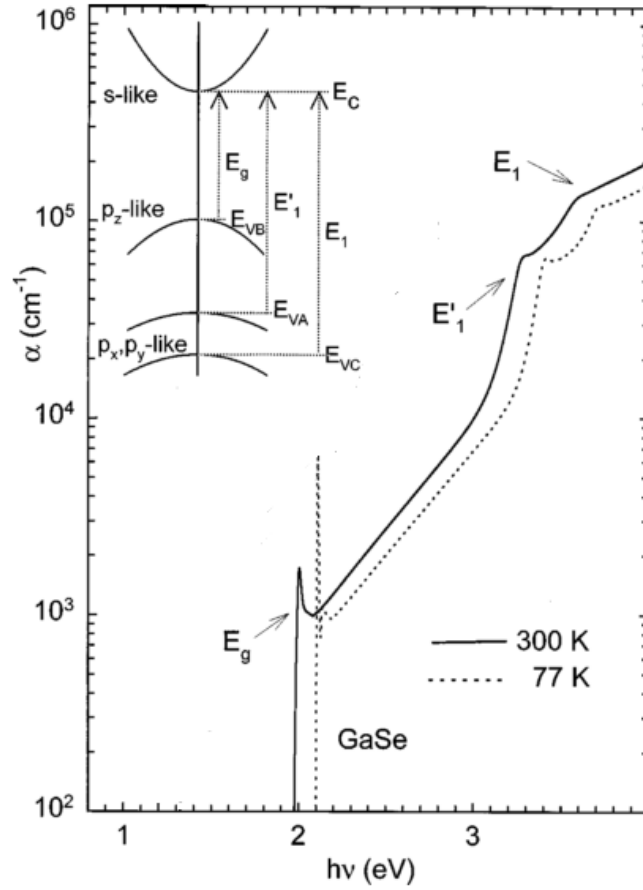


Figure 2.5 Coefficient d'absorption α du GaSe et du InSe en fonction de la l'energie. Une schématisation de la structure de bande du GaSe est présentée pour faire le lien entre les pics du coefficient d'absorption et les transitions électroniques. Adaptée avec permission de Segura et *al* [6].

(par exemple, \mathbf{E} correspond à l'identité et \mathbf{C}_3 correspond à une rotation de 120°) et chaque ligne correspond à une *irrep*, c'est-à dire, à une représentation irréductible des éléments de symétrie du groupe. La représentation est dite irréductible, car sa dimension ne peut être réduite. Les chiffres dans le tableau correspondent aux caractères de chaque *irrep* selon chaque classe de symétrie. Les deux dernières colonnes du tableau présentent des fonctions élémentaires exprimant les propriétés de transformation de l'*irrep*. Par exemple, pour le groupe D_{3h} , la fonction linéaire z se transforme selon l'*irrep* Γ_2^- et la fonction quadratique z^2 se transforme selon l'*irrep* $\Gamma_2^- \times \Gamma_2^- = \Gamma_1^+$.

Ces fonctions sont très utiles, car elles permettent d'identifier les symétries des bandes de conduction et des bandes de valences. Effectivement, les harmoniques sphériques, et donc les orbitales atomiques, se transforment selon ces *irreps*. Par exemple, l'orbitale s est invariante

Tableau 2.1 Groupe ponctuel D_{3h}

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Linéaire	Quadratique
$\Gamma_1^+(\Gamma_1)$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$\Gamma_2^+(\Gamma_2)$	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
$\Gamma_3^+(\Gamma_6)$	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
$\Gamma_1^-(\Gamma_3)$	1	1	1	-1	-1	-1		
$\Gamma_2^-(\Gamma_4)$	1	1	-1	-1	-1	1	z	
$\Gamma_3^-(\Gamma_5)$	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

sous l'effet de toutes les opérations du groupe et elle se transforme donc selon l'*irrep* Γ_1^+ . L'orbitale p_z est linéaire en z et se transforme selon l'*irrep* Γ_2^- .

Au centre du réseau réciproque, Γ , la LCB est principalement dérivée d'orbitale Ga s tandis que la UVB est principalement dérivé des orbitales Se p_z [29]. Selon le tableau 2.1, ces deux bandes se transforment selon les *irreps* Γ_1^+ et Γ_2^- respectivement. En outre, un champ électrique incident ayant un champ électrique polarisé $\mathbf{E} \parallel c$ (c est l'axe cristallographique hors du plan d'une monocouche, $c \parallel z$) se transforme selon Γ_2^- tandis qu'une onde polarisée $\mathbf{E} \perp c$ se transforme selon Γ_3^+ . Donc, la représentation d'un exciton composé d'un trou au maximum de la UVB et d'un électron au minimum de LCB à Γ est donné par l'équation 2.1. L'exciton direct ayant une symétrie Γ_2^- , la transition de la UVB à la LCB est seulement permise pour une onde incidente ayant $\mathbf{E} \parallel c$, car seulement une onde de cette polarisation possède l'*irrep* correspondant à l'exciton. Il est nécessaire de mentionner que le minimum de la bande de conduction au point M possède la même symétrie que le minimum au point Γ et que ce développement tient pour une transition indirecte [8, 31]

$$\Gamma_2^- \times \Gamma_1^+ = \Gamma_2^- \quad (2.1)$$

Toutefois, il est possible de mesurer de la PL du GaSe avec une onde incidente $\mathbf{E} \perp c$ [7, 9]. Ceci est dû à des considérations de spin qui n'ont pas été tenues en compte dans le développement ci-haut. Lorsqu'on tient compte du spin des électrons, nous devons utiliser le groupe double \bar{D}_{3h} où trois nouvelles classes de symétrie sont ajoutées au groupe ponctuel D_{3h} , soient Γ_7 , Γ_8 et Γ_9 [45]. Dans ce cas-ci, la UVB se transforme selon Γ_8 et la LCB se transforme selon Γ_7 [29].

Le produit de ces deux *irreps* est donné par l'équation 2.2. On constate que le produit de ces deux *irreps* comprend maintenant Γ_4 et Γ_6 (Γ_2^- et Γ_3^+) et donc la transition excitonique directe est permise pour $\mathbf{E} \parallel c$ et pour $\mathbf{E} \perp c$. La transition électronique est dite faiblement permise pour $\mathbf{E} \perp c$ dans le cristal [28], car elle est seulement permise due à l'interaction

spin-orbite.

$$\Gamma_7 \times \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6 \quad (2.2)$$

2.4 Propriétés optiques

La figure 2.6 présente la photoluminescence (PL) du GaSe à température ambiante. Le pic A est attribué à la transition directe et le pic C à la transition indirecte [7]. La transition directe est de 2,00 eV tandis que la transition indirecte est d'environ 1,945 eV, soit 0,55 eV plus petit que la transition directe, ce qui est comparable aux calculs des bandes (voir section 2.2). Il est à noter que le spectre de PL dépend de la puissance d'excitation, de la température et de l'emplacement de la source d'excitation sur le cristal [46]. Par exemple, le pic C de la figure 2.6 n'est pas toujours visible.

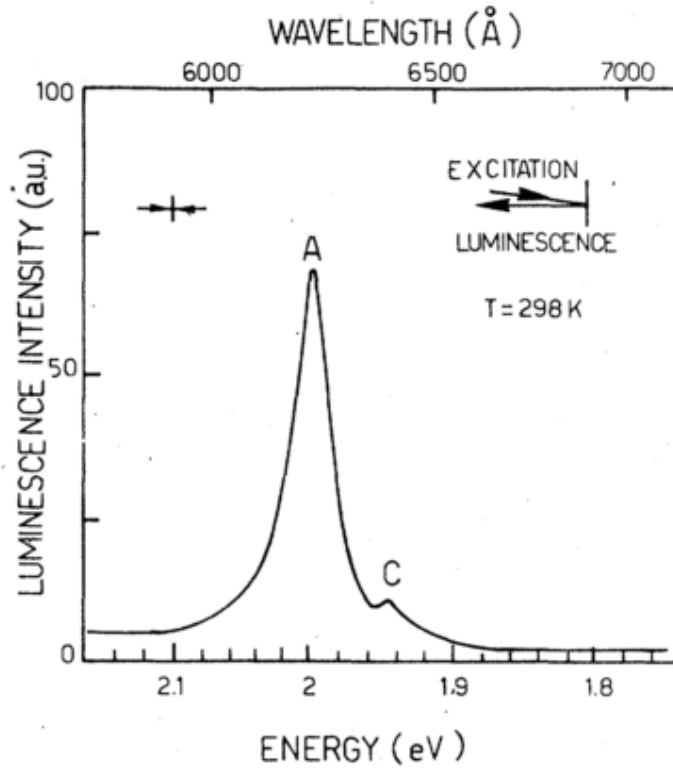


Figure 2.6 Spectre de PL du GaSe à 30 mW/cm² à température pièce. Adaptée avec permission de Capozzi [7].

En outre, le spectre de PL du GaSe dans un régime de faible puissance (3 - 400 mW/cm²) à

80 K est présenté à la figure 2.7. Le pic A correspond au pic de recombinaison de l'exciton libre direct, tandis que le pic B correspond à la recombinaison d'excitons liés directs à des centres de recombinaison sous forme d'impuretés [7, 46]. La bande C est définie comme étant la recombinaison de l'exciton libre indirect et la bande D est définie comme la recombinaison de l'exciton lié indirect à des impuretés [7, 46]. Il est important de mentionner que les pics B-D sont seulement visibles avec un montage expérimental ayant une bonne résolution et avec des cristaux d'une grande qualité. Si l'attribution des pics aux différents excitons s'avère véridique, ces mesures confirment la présence de deux transitions optiques dans le GaSe. Les bandes E-H sont associées à la recombinaison d'électrons piégés dans des niveaux de défauts dans le cristal [8].

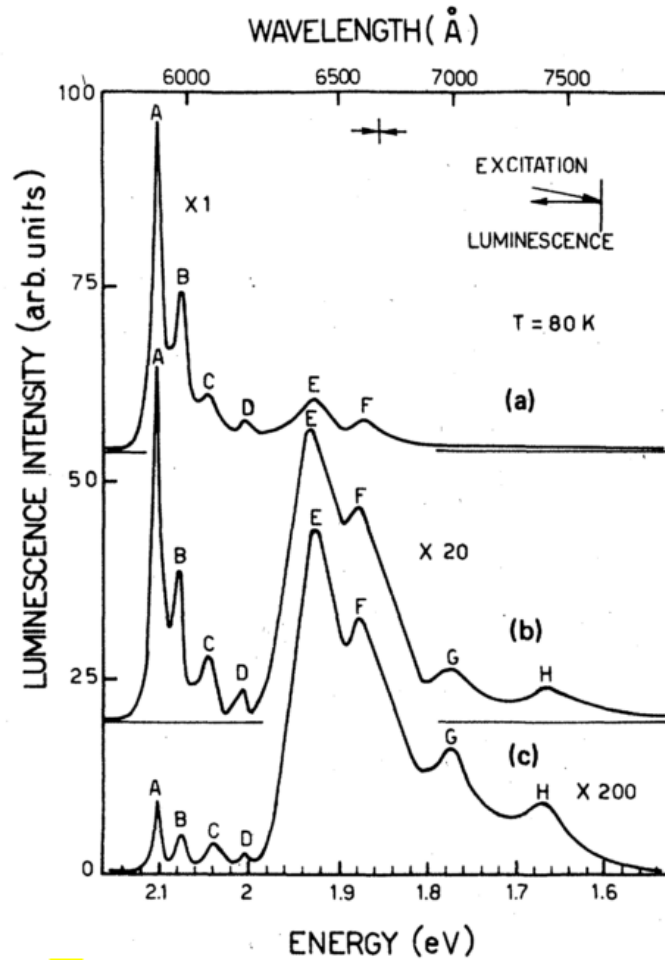


Figure 2.7 Spectre de PL du GaSe à a) 400 mW/cm², b) 40 mW/cm² et à c) 3 mW/cm². Les spectres ont été mesurés à une température de 80 K. Adaptée avec permission de Capozzi [7].

Une étude en puissance des pics A-D est présentée à la figure 2.8. Il s'agit de déterminer le

coefficient S pour lequel $I_{PL} \propto P_{exc}^S$. Il est de 1,3 pour les pics A et B et il est de 1 pour les pics C et D. Dans une autre étude, le pic attribué à l'exciton direct libre possède un coefficient S de 1,4 [46]. De plus, une étude sur le comportement de ces pics lorsque les cristaux sont dopés par des atomes de cuivre a démontré une augmentation de S jusqu'à une valeur de 2 [8]. Les auteurs proposent qu'une augmentation du nombre de défauts dû à la présence de cuivre intercalé entre les couches du matériau fasse augmenter le facteur S . Une plus grande concentration de défauts dans le cristal augmenterait le taux de transfert électronique du niveau d'exciton lié au niveau d'impureté jusqu'au point où cette transition domine sur les transitions radiatives (schématisé à la figure 2.9). Ceci a pour effet d'augmenter la dépendance en puissance jusqu'à une dépendance quadratique.

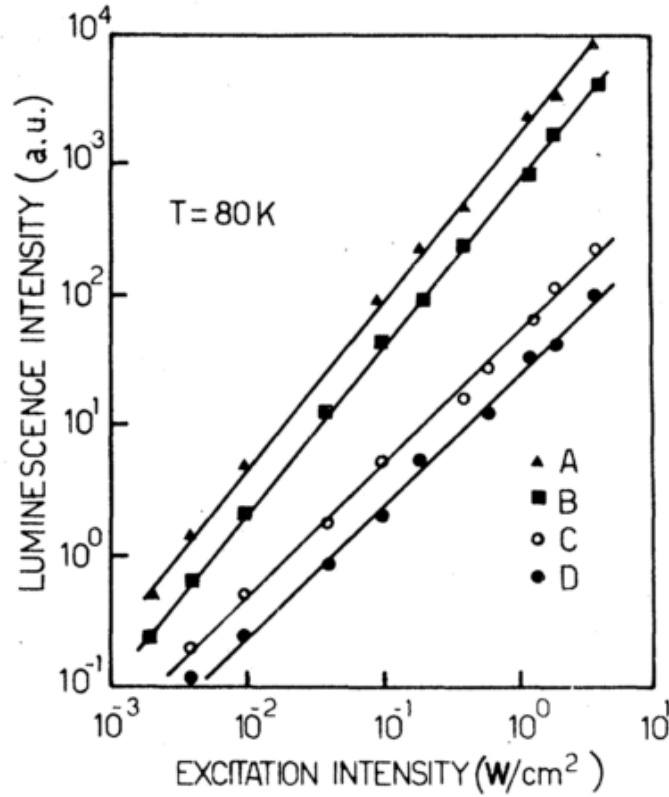


Figure 2.8 Intensité de la PL intégrée des pics A-D en fonction de la puissance d'excitation à une température de 80 K. Adaptée avec permission de Capozzi [7].

Plus récemment, la photoluminescence du GaSe a été investiguée à l'aide d'un laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) à température pièce [9]. Cette longueur d'onde d'excitation est légèrement supérieure à la transition directe et indirecte dans le GaSe (620 nm). Deux exemples de leurs mesures de PL sont présentés à la figure 2.10. Un filtre coupe-bande a été placé devant le spectromètre de façon à couper le signal du laser. On retrouve les raies Stokes du signal

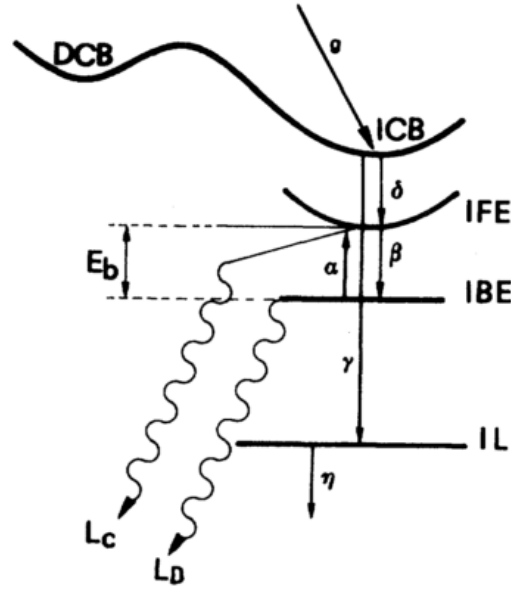


Figure 2.9 Schématisation de l'effet du dopage par du cuivre dans la recombinaison des électrons dans la bande interdite indirecte du GaSe. DCB correspond au minimum de la bande de conduction au point Γ , ICB correspond au minimum de la bande de conduction au point M du GaSe, IFE correspond au niveau énergétique des excitons libres indirects, IBE correspond au niveau énergétique des excitons liés indirects et IL correspond au niveau énergétique des impuretés. L_C et L_D sont les intensités respectives des pics C et D, g correspond au taux de génération d'électrons au point M de la bande de conduction et α , β , γ , δ et η sont des coefficients de transferts. Adaptée avec permission de Capozzi [8].

Raman à de plus faibles énergies que le laser et un signal de photoluminescence à de plus hautes énergies. Une luminescence plus énergétique que le laser d'excitation est très rare et a donc été investigué par l'équipe de chercheur.

Une étude en puissance a déterminé un coefficient $S = 1,93 \pm 0,06$, très près d'une dépendance quadratique. Étant donné que le signal incident est énergétiquement inférieur à la bande interdite du GaSe, que la dépendance en puissance est presque quadratique et que le GaSe est un cristal ayant un important coefficient non-linéaire d'ordre 2 [27, 47], le signal de PL fut attribué à un mécanisme par lequel il y aurait génération de seconde harmonique d'un photon d'une longueur d'onde de $\lambda = 316,4$ nm, absorption de ce photon, relaxation jusqu'au minimum de la bande de conduction et radiation. Cependant, dans un article ultérieur où ils utilisent une diode laser à 783,2 nm et une très grande puissance d'irradiation (jusqu'à 38 mW), ils n'ont pu mesurer aucun signal de PL. Toutefois, l'énergie absorbée d'un photon ayant une longueur d'onde de 391,6 nm est bien supérieure à la bande interdite du GaSe [48]. Ces

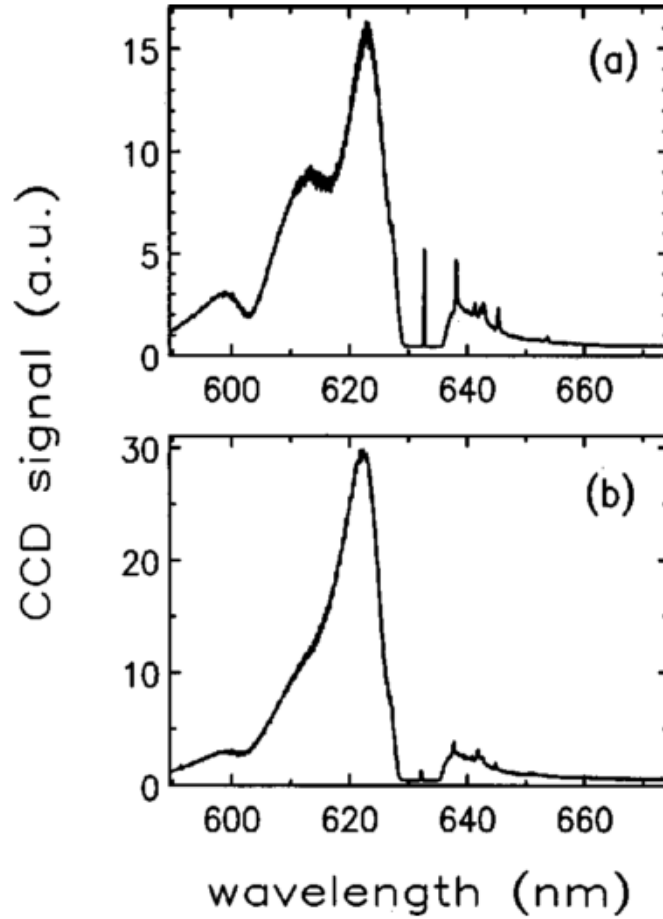


Figure 2.10 Spectres de photoluminescence d'un cristal de GaSe à deux emplacements différents. Avec permission de Fan et *al* [9].

chercheurs ont déterminé qu'un signal de PL pouvait être mesuré seulement si la longueur d'onde d'excitation du laser coïncide avec la bande d'absorption du GaSe (ce qui est le cas pour un laser He-Ne) et si le laser était d'intensité suffisante. La dépendance non-linéaire du signal est attribuée à un de ces trois phénomènes :

1. Une première absorption peuplant le niveau excitonique et une deuxième absorption projetant l'électron dans la bande de conduction. En fait, l'énergie de liaison d'excitation du laser He-Ne, $E_{exc} = 1,96\text{eV}$, est très près de l'énergie du niveau excitonique directe.
2. Une absorption d'un photon généré par de la seconde harmonique amplifiée par résonance (résonance avec le niveau excitonique).
3. Un mécanisme d'absorption de deux photons amplifié par résonance.

Toutefois, les chercheurs n'ont pu déterminer la raison physique du signal de PL quadratique. D'autres ont tenté d'élucider le mystère de la dépendance quadratique en PL du GaSe en procédant par des mesures d'imagerie de temps de vie de fluorescence (FLIM ou *fluorescence lifetime imaging microscopy*) [49]. La source d'excitation utilisée est un laser ND :YAG doublé (excitation à 532 nm) qui est modulé à des fréquences de 20-50 MHz par un modulateur acousto-optique. Ils ont obtenu une dépendance quasi quadratique ($S = 1,93 \pm 0,02$) de l'intensité de la PL en fonction de l'intensité de l'excitation, et ce pour une énergie d'excitation bien au-dessus des transitions optiques du matériau. L'intensité du laser étant faible, ils attribuent cette dépendance quadratique à une absorption successive de photons. De plus, ils ont déterminé que le matériau possédait parfois une décroissance monoexponentielle de l'intensité de la PL et parfois une dépendance biexponentielle, dépendamment de l'emplacement sur le cristal. Les temps de vie obtenus sont entre 12,8 ns et 3,2 ns [49].

Bref, la PL du GaSe est un sujet complexe et il y a encore plusieurs mystères à élucider sur le sujet. Par exemple, la dépendance quadratique de la PL à température ambiante [49, 48, 9] manque toujours une explication claire.

2.5 Propriétés de minces flocons de GaSe

De minces flocons de GaSe peuvent être obtenus facilement par exfoliation mécanique, comme c'est le cas pour le graphène [24]. L'exfoliation mécanique demeure la technique la plus répandue pour obtenir des flocons minces de GaSe. Cette exfoliation peut se faire avec des étampes de PDMS [32] ou encore par du ruban adhésif [50, 51]. Une croissance de flocons très mince a été réussie récemment [10]. Ils ont été capables d'obtenir des îlots triangulaires de monocouches de GaSe ayant une longueur de côté d'environ 60 μm (voir figure 2.11). De plus, ils ont démontré qu'il est possible de contrôler la forme, la taille, l'épaisseur et l'uniformité des flocons en contrôlant les paramètres de croissance. La croissance des monocouches de GaSe ayant une large surface est très importante dans l'optique de fabrication de dispositif électronique ou photonique à grande échelle.

La structure de bande du GaSe subit de très gros changements lors de la réduction du nombre de couches. Des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (*density functional theory*, DFT) ont prédit une différence d'environ 1 eV pour la bande interdite directe entre un échantillon massif de GaSe et une monocouche, ainsi qu'une transition pour la UVB d'une bande parabolique à une bande en forme d'anneau (voir figure 2.12) [11]. Ce changement de forme est seulement dû à des considérations orbitales, et s'explique à l'aide de la théorie des groupes et de l'interaction $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [44].

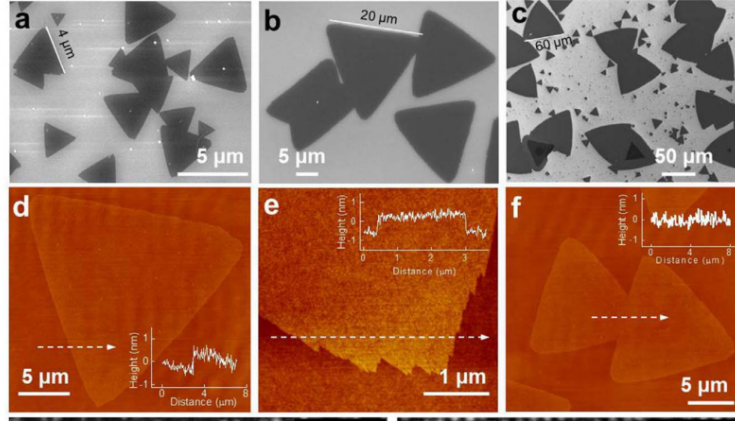


Figure 2.11 Images SEM de monocouches de GaSe crû pendant a) 2 minutes, b) 5 minutes et c) 10 minutes. Images AFM des monocouches de GaSe crû par d) 2 minutes, e) 5 minutes et f) 10 minutes. Adaptée avec permission de Li et *al* [10].

Tout récemment, la bande interdite d'une monocouche, d'une bicouche et d'une tricouche a été mesurée à l'aide d'un spectroscope à effet tunnel (STS) [12], où la variation de la différence de potentiel à la pointe du microscope permet de déterminer la fin de la UVB et le début de la LCB. Une bande interdite de $3,50 \pm 0,05$ eV, de $3,00 \pm 0,05$ eV et de $2,30 \pm 0,05$ eV [12] ont été déterminés pour la monocouche, la bicouche et la tricouche respectivement. La UVB augmente en énergie en fonction du nombre de couches, comme prévu par la théorie. De plus, à l'aide de mesure d'ARPES (spectroscopie de photoémission résolue en angle ou *angle resolved photoemission spectroscopy*), cette équipe de chercheur a déterminé la forme de la UVB pour ce nombre de couches (voir figure 2.13). Ces mesures consistent à illuminer l'échantillon par des photons d'énergies $h\nu = 60$ eV et de mesurer la direction ainsi que l'énergie des électrons émis. Il est facile de voir que la forme de la bande de valence pour la monocouche est en forme d'anneau, tel que prédit par la théorie.

Les propriétés optiques du GaSe bidimensionnel sont très difficiles à déterminer pour deux raisons principales :

1. La surface du GaSe s'oxyde très rapidement sous illumination et exposée à l'air ambiant [32, 13].
2. Il y a peu d'absorption lumineuse dans le GaSe dû à la grande longueur d'absorption (3 ordres de grandeurs plus grandes que la dimension des couches minces) [6].

La transition électronique du GaSe a été mesurée optiquement jusqu'à une épaisseur minimale de 8 nm (l'épaisseur est déterminée par des mesures de AFM (microscopie à force atomique)). L'équipe de chercheur a déterminé un agrandissement de la bande interdite d'environ 120

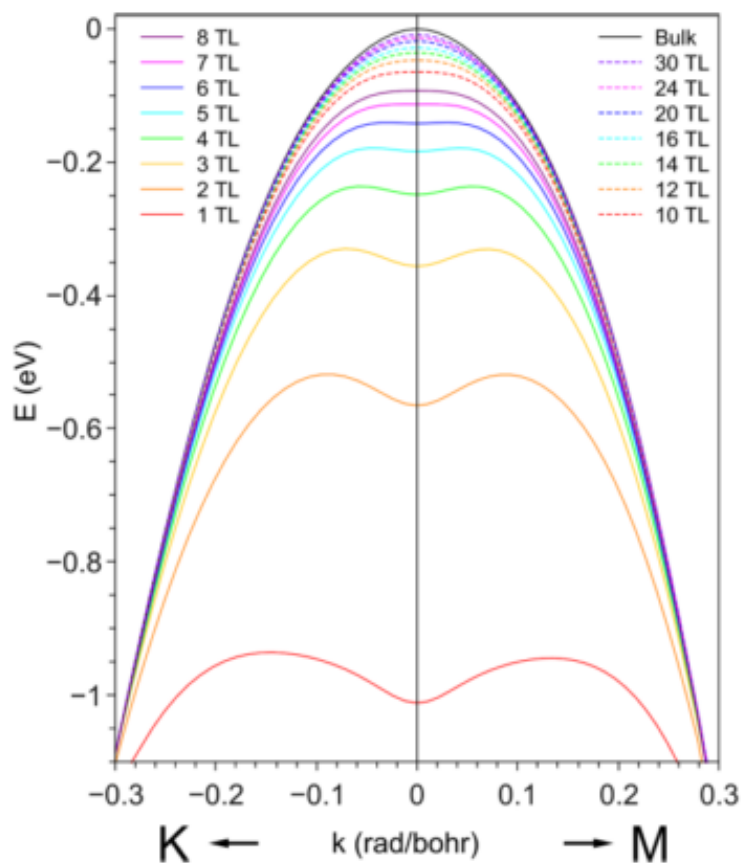


Figure 2.12 Bande de valence à proximité du point Γ d'un échantillon massif à une monocouche. Adaptée avec permission de Rybkovskiy et *al* [11].

meV entre l'échantillon massif et un flocon de 8 nm d'épaisseur (voir figure 2.14) [13]. Ceci semble confirmer le résultat que la bande interdite ne subit que de gros changements à des épaisseurs encore plus petites. Aucune équipe de recherche n'a mesuré optiquement la bande interdite à de plus faibles épaisseurs.

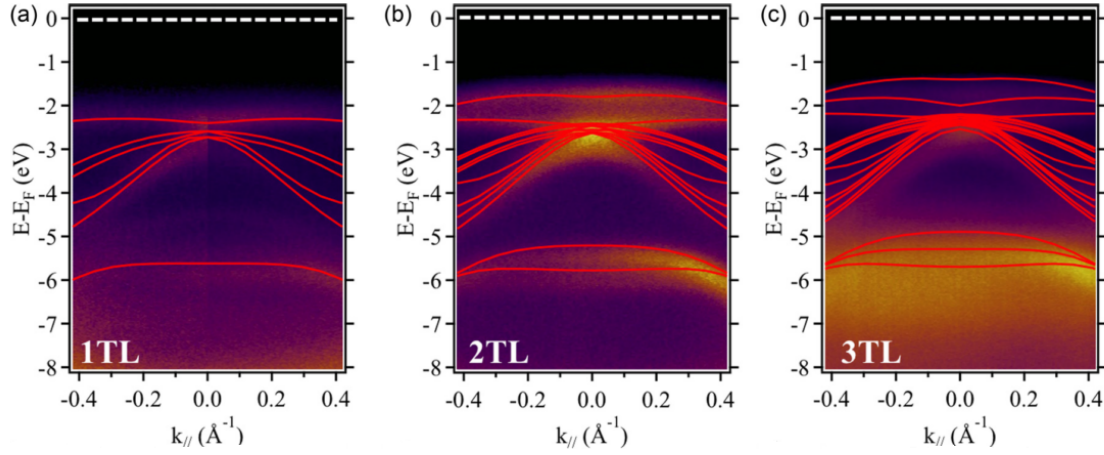


Figure 2.13 Bandes de valences dans la direction $\Gamma - K$ mesurées par ARPES pour a) une monocouche, b) une bicouche et c) une tricouche de GaSe pour une énergie incidente de $h\nu = 60$ eV. Adaptée avec permission de Aziza et *al* [12].

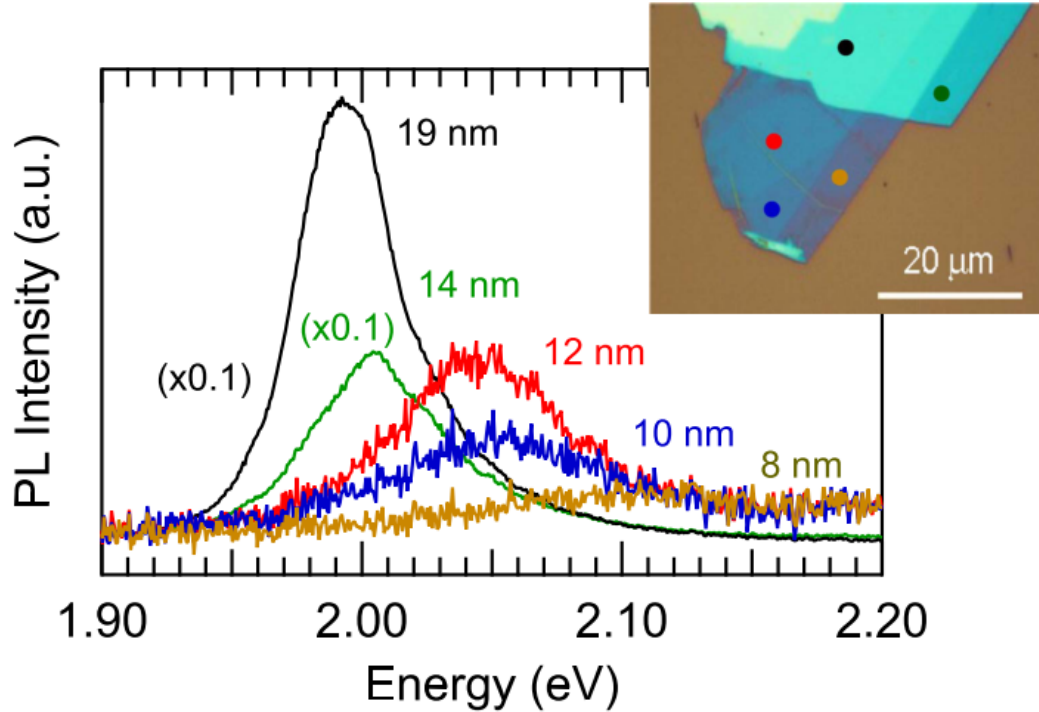


Figure 2.14 Photoluminescence du GaSe pour plusieurs différentes épaisseurs. Adaptée avec permission de Andres-Penares et *al* [13].

CHAPITRE 3 CAVITÉS PLASMONIQUES

Une cavité plasmonique est une cavité permettant de confiner des plasmons de surfaces dans des dimensions nanométriques où il est possible d'obtenir des modes plasmoniques stationnaires, telle une onde optique dans une cavité Fabry-Pérot [19, 52, 22]. Un exemple formé d'un nanocube d'argent et d'une couche d'or est schématisé à la figure 3.1. Ici, la largeur du nanocube délimite la largeur de la cavité et les plasmons sont confinés dans l'espace entre le cube et la couche d'or. Cette structure nommée nanocube sur un miroir (NCOM ou *nanocube on mirror*) étant très facile à assembler, elle grandit rapidement en popularité auprès de la communauté scientifique due à ses propriétés en tant qu'antenne pour le visible (directionnalité du signal émis) et en tant qu'outil d'amplification du signal d'un émetteur dans cette dernière [22, 21]. De plus, cette structure de cavité se couple très bien aux matériaux bidimensionnels grâce à la géométrie du système NCOM, ce qui fait d'elle une excellente structure pour l'amplification du signal du GaSe. Cette section est consacrée à la revue de littérature de ces cavités plasmoniques. Notamment, il sera question de l'amplification de la PL d'un émetteur dans la cavité, de la description des modes des cavités et de leurs applications.

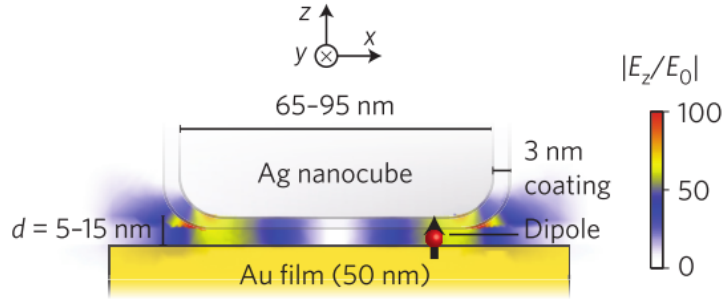


Figure 3.1 Schématisation d'une cavité plasmonique formée par un nanocube d'argent de 65-95 nm de largeur espacés de $d = 5 - 15$ nm d'une couche d'or de 50 nm. Un dipôle émetteur est placé dans l'interstice. Adaptée avec permission de Akselrod et al [14].

3.1 Amplification de la photoluminescence

Les propriétés d'émission d'une source (molécule ou matériau semi-conducteur) sont grandement affectées par l'environnement dans lequel elle se trouve. Par exemple, une interface

semi-réfléchissante à proximité d'un émetteur modifie le temps de vie électronique de celui-ci [53, 54, 55] ainsi que la fréquence du photon émis [56, 57]. Ceci est d'autant plus vrai pour une source émettrice dans une cavité plasmonique.

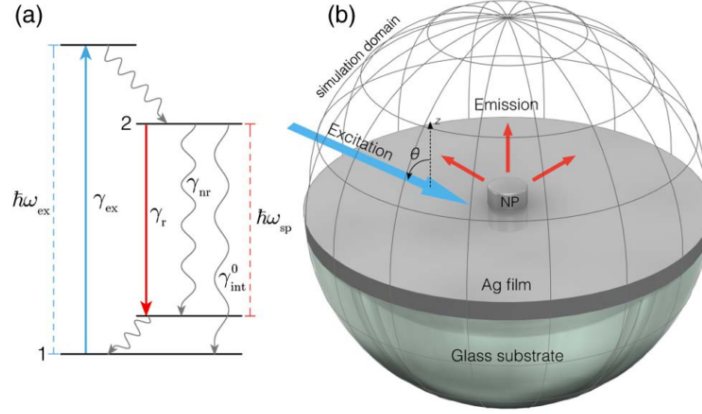


Figure 3.2 a) Schématisation du système énergétique de la cavité plasmonique. La cavité plasmonique excitée par un photon $\hbar\omega_{exc}$. Les flèches droites correspondent à des transitions radiatives et les flèches ondulées correspondent à des transitions non-radiatives. b) Domaine de simulation du système NPOM (nanoparticule sur un miroir) excité par une onde incidente. Adaptée avec permission de Ciraci et *al* [15].

Une bonne métrique pour déterminer la réduction du temps de vie électronique de l'émission spontanée due à son environnement (ou encore l'amplification de la luminescence) est le facteur de Purcell. Ce facteur, proposé par E. Purcell pour des atomes dans des cavités RF [58], est présenté à l'équation 3.1 pour une cavité plasmonique. Dans cette équation, $\gamma_{r,t}$ correspond au taux d'émission radiatif d'une source émettrice dans le système NCOM. Pour sa part, γ_r^0 correspond au taux d'émission radiatif du même dipôle dans un milieu homogène.

$$FP = \frac{\gamma_{r,t}}{\gamma_r^0} \quad (3.1)$$

Toutefois, pour des applications photoniques, la proportion de photons émis du système NCOM, γ_r , est d'intérêt (voir figure 3.2). Les deux taux sont reliés par l'équation 3.2, où γ_{nr} est le taux de transfert de l'excitation à l'environnement dans des modes non radiatifs, où l'énergie est dissipée sous forme de chaleur.

$$\gamma_{r,t} = \gamma_r + \gamma_{nr} \quad (3.2)$$

De ce point de vue, l'efficacité quantique (QE) du système, présentée à l'équation 3.3, est un important facteur à tenir compte lors de caractérisation d'une cavité plasmonique. Ce dernier représente la proportion de photons émis radiativement et qui peuvent être collectés par un montage optique par rapport au nombre de désexcitations total.

$$QE = \frac{\gamma_r}{\gamma_{r,t}} \quad (3.3)$$

En outre, le facteur d'amplification du taux d'excitation $\xi = \frac{\gamma_{exc}}{\gamma_{exc}^0}$ est un facteur de design de la cavité très important. En effet, ce dernier correspond au taux d'excitation d'un dipôle dans la cavité par rapport au dipôle dans un milieu homogène. Une augmentation simultanée de ξ et de QE par le système NCOM implique directement une augmentation du signal de PL selon le diagramme de bandes de la figure 3.2 [15].

Afin d'obtenir une amplification radiative maximale, le design de la cavité doit maximiser le facteur d'amplification (EF ou *enhancement factor*), donné par l'équation 3.4, qui mesure l'amplification de la radiation. Ici, η_{cav} et η_0 sont respectivement l'efficacité de collection des photons émis pour un dipôle à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité.

$$EF = \frac{\eta_{cav}}{\eta_0} \times FP \times QE = \frac{\eta_{cav}}{\eta_0} \frac{\gamma_{r,t}}{\gamma_r^0} \frac{\gamma_r}{\gamma_{r,t}} = \frac{\eta_{cav}}{\eta_0} \frac{\gamma_r}{\gamma_r^0} \quad (3.4)$$

La figure 3.3 présente le FP et le QE relatif à un dipôle hors cavité en fonction de la position (x, y) du dipôle émetteur sous le cube. Ces figures sont obtenues par simulation, où un dipôle vertical (selon z) est placé à différentes positions dans la cavité. L'efficacité quantique du dipôle hors de la cavité est fixée à $QE_0 = \frac{\gamma_r^0}{\gamma_r^0 + \gamma_{int}^0} = 0,2$, où γ_{int}^0 est la désexcitation non-radiative de l'émetteur. Tel qu'illustré, la position du dipôle dans la cavité influence grandement le FP. Les maximums sont dans les coins et le minimum est au centre de la cavité. Ceci s'explique par l'excitation des modes du système, qui ont des maximums du champ électrique \mathbf{E} aux extrémités de la cavité (voir section 3.2). L'efficacité quantique varie également en fonction de la position du dipôle, mais légèrement. Le maximum pour QE se trouve au centre de la cavité à l'inverse du FP.

Outre sa position (x, y) , la hauteur du dipôle dans la cavité influence son amplification. Il a été montré que l'efficacité quantique diminue grandement pour un dipôle très près d'un métal, dû à un phénomène de *quenching*, caractérisé par une augmentation du taux γ_{nr} [14]. L'orientation de l'émetteur est d'autant plus importante. Due à la géométrie de l'antenne, le champ électrique dominant des modes plasmoniques est dans la direction normale à la surface (z) [14]. Donc, un dipôle orienté dans cette direction subit une plus grande amplification

qu'un dipôle orienté dans le plan (x, y) .

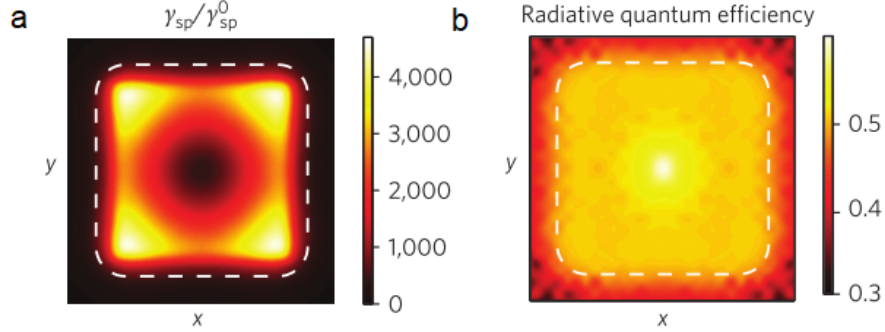


Figure 3.3 FP (a) et QE (b) simulé en fonction de la position du dipôle en (x, y) dans la cavité. Le dipôle est vertical et l'efficacité quantique du dipôle hors cavité est de $QE_0 = 0,2$. Adaptée avec permission de Akselrod et al [14]

L'utilisation de simulations numériques permet d'optimiser le design de la cavité et de déterminer l'influence de paramètres tels que la hauteur de l'interstice, la largeur des nanocubes et l'indice de réfraction du milieu dans l'interstice. Entre autres, ces simulations ont été complétées pour des nanosphères et des nanodisques [15] ainsi que sur des nanocubes [14]. La schématisation du problème pour un nanocube de 80 nm de largeur est présentée à la figure 3.1. Les résultats obtenus pour ξ , pour QE et pour $EF_{exc} = \xi \times QE$, ce qui correspond à l'amplification de photons émis radiativement grâce à la cavité, sont présentés à la figure 3.4. Les résultats sont relatifs à un dipôle sur une couche de verre et les moyennes sont effectuées en fonction de la position du dipôle sous le cube (x, y, z) et de la distribution angulaire du dipôle. Les mesures et les simulations sont effectuées pour des molécules de ruthénium dont l'émission est centrée à $\lambda = 650$ nm. Le milieu de l'interstice est composé de couches de polymères PAH/PSS.

La figure 3.4 illustre que EF_{exc} possède un maximum en fonction de la hauteur de l'interstice. La position du maximum est à une hauteur de 11 nm, obtenu par la multiplication de γ_{exc}/γ_0 et de QE qui diminue et augmente respectivement en fonction de la largeur de l'interstice. Un design optimal de la cavité est donc possible pour les paramètres d'émissions du ruthénium.

Une autre façon de déterminer l'amplification du signal est de mesurer le temps de vie du signal de photoluminescence. Ce type de mesure est présenté à la figure 3.5. Les mesures de temps de vie ont été effectuées sur des molécules de Cy5 (Cyanine 5) incorporées dans un film polyelectrolyte sur du verre, sur un film en argent et dans une cavité [16]. Dans le cas des molécules de Cy5 sur du verre, un temps de vie d'émission spontanée de $\tau_{sp} = 2,45$ ns a

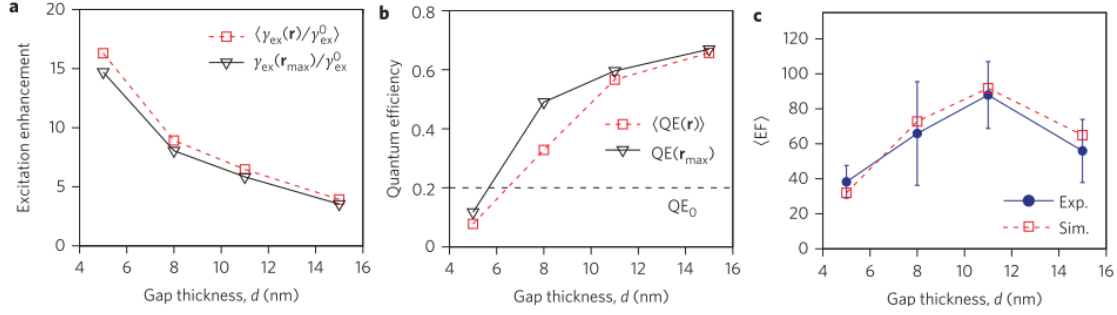


Figure 3.4 a) Moyenne de l'amplification du taux d'excitation et amplification du taux d'excitation à la position d'émission maximale r_{max} en fonction de la largeur de l'interstice. b) Moyenne de l'efficacité quantique et efficacité quantique à la position d'émission maximale r_{max} en fonction de la largeur de l'interstice. c) Mesures expérimentales et simulations de la moyenne du facteur d'amplification ($\langle EF \rangle_{exc}$) en fonction de la largeur de l'interstice. Les mesures et les simulations sont effectuées sur des molécules de ruthénium (émission à $\lambda = 650$ nm). Adaptée avec permission de Akselrod et al [14].

été mesuré. Pour ces mêmes molécules sur une couche d'argent, le temps de vie a grandement diminué jusqu'à une valeur de $\tau_{sp} = 164 \pm 7$ ps. Toutefois, cette diminution du temps de vie est accompagnée par une diminution de l'efficacité quantique QE due au *quenching*. Dans le troisième cas, les molécules de Cy5 sont à l'intérieur du système NCOM. Une diminution encore plus grande du temps de vie d'émission spontanée, jusqu'à une valeur inférieure à $\tau_{sp} = 33 \pm 4$ ps (limité par la fonction de réponse de l'instrumentation (IRF)). Contrairement au cas précédent, cette diminution du temps de vie est également accompagnée d'une grande amplification du signal de PL [16] ce qui propose une augmentation du taux de recombinaison radiatif γ_r .

En plus de l'amplification du signal dû à une résonance plasmonique du système, la géométrie du système agit comme une antenne et redirige le signal dans la direction perpendiculaire au substrat. Ceci a pour effet d'augmenter l'efficacité de collection du système, et donc d'augmenter le EF (voir équation 3.4). Le profil d'émission d'une molécule de ruthénium incorporée dans un film composé de couches PAH/PSS sur du verre et dans une cavité est présenté à la figure 3.6. Pour la molécule dans la cavité, la majorité de la puissance émise se trouve dans un seul lobe perpendiculaire au substrat où une efficacité de collection de $\eta_{cav} = 84\%$ sont obtenus avec un objectif ayant une ouverture numérique de 0,9 tandis qu'elle est de $\eta_0 = 14\%$ pour les mêmes molécules sur du verre [17]. La portion en gris de la figure 3.6 représente la proportion de lumière émise qui n'est pas recueillie par l'objectif. Cette grande directionnalité d'émission facilite le couplage de la lumière émise par cette nanoantenne dans

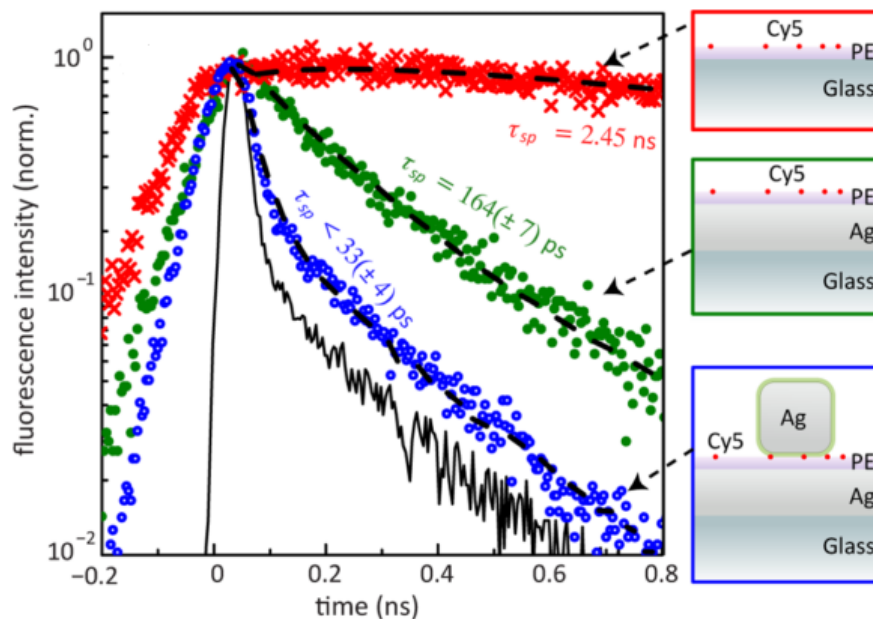


Figure 3.5 Mesures de temps de vie de molécule de Cy5 dans un film poly-électrolyte sur du verre, sur un film d'argent et dans une cavité plasmonique. Adaptée avec permission de Rose et *al* [16].

un objectif ou dans une fibre optique, augmentant le facteur EF sans pour autant qu'il y ait amplification.

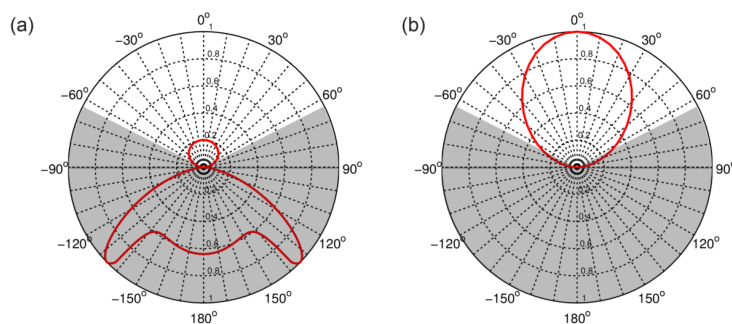


Figure 3.6 Profil d'émission d'une molécule de ruthénium sur du verre (a) et dans une cavité (b) obtenus par simulation. L'efficacité de collection avec un objectif ayant une ouverture numérique de 0,9 est de $\eta_0 = 14\%$ pour les molécules sur du verre et de $\eta_{cav} = 84\%$ pour les molécules dans la cavité. Adaptée avec permission de Akselrod et *al* [17].

3.2 Modes plasmoniques des cavités

Les résultats précédents démontrent que la largeur de l'interstice affecte grandement les propriétés d'émission du dipôle [59, 14]. Plusieurs autres facteurs influencent l'amplification telle que la largeur et la forme de la nanoparticule [18] et le milieu dans l'interstice [19, 14]. Effectivement, ces paramètres influencent les longueurs d'onde de résonance des modes plasmoniques λ_{sp} de la cavité, qui est environ équivalente à $\lambda_{sp} \approx 2ln_{eff}$ où l est la largeur de la cavité et où n_{eff} est l'indice de réfraction effectif du mode dans la cavité [60]. Ceci modifie le FP, car un meilleur chevauchement entre la fréquence d'émission et la fréquence de résonance des modes plasmoniques entraîne une meilleure amplification [22].

Par exemple, il a été démontré que la largeur de l'interstice modifie la longueur d'onde de diffusion maximale du système NCOM en mode illumination en champ sombre [61]. Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde de résonance du mode plasmonique fondamental de la cavité. Effectivement, l'énergie de l'excitation est confinée dans l'interstice et ensuite diffusée par la cavité. De plus, la longueur d'onde de résonance plasmonique varie en fonction de la largeur de l'interstice [62] ainsi qu'en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules [18]. En effet, des mesures de réflexion sur l'antenne plasmonique ont déterminé une longueur d'onde d'absorption maximale dépendante de ces paramètres géométriques. Une grande absorption par le système NCOM implique une excitation des modes plasmoniques dans l'interstice et une dissipation de l'énergie sous forme de chaleur. La longueur d'onde d'absorption maximale et de diffusion maximale est donc coïncidente avec la longueur d'onde des modes de résonance de l'antenne. Ces longueurs d'onde correspondent aux longueurs d'onde où le facteur de Purcell FP est maximal. La figure 3.7 présente les résultats de réflexion sur le système NCOM.

Des modes de cavités dans le visible sont présentés à la figure 3.8 pour un nanocube comme nanoparticule [19]. Les spectres de diffusion sont obtenus par simulations pour déterminer la position des modes et le champ électrique à la surface du nanocube est présenté. Le mode fondamental (mode 4 dans la figure 3.8) du système est dipolaire avec des extremums aux extrémités du cube et un champ électrique nul au centre du cube.

Tel qu'illustré à la figure 3.7, λ_{sp} augmente lorsque la largeur du cube augmente. Assurément, la largeur du nanocube délimite la largeur de la cavité. Ainsi, une augmentation de cette largeur cause une augmentation des longueurs d'onde de résonance. Outre l'augmentation de la largeur du cube, la diminution de la largeur de l'interstice entraîne également une augmentation de la longueur d'onde de résonance (voir figure 3.7). Ceci s'explique en considérant l'indice de réfraction effectif, n_{eff} du mode dans la cavité. Il a été démontré, pour

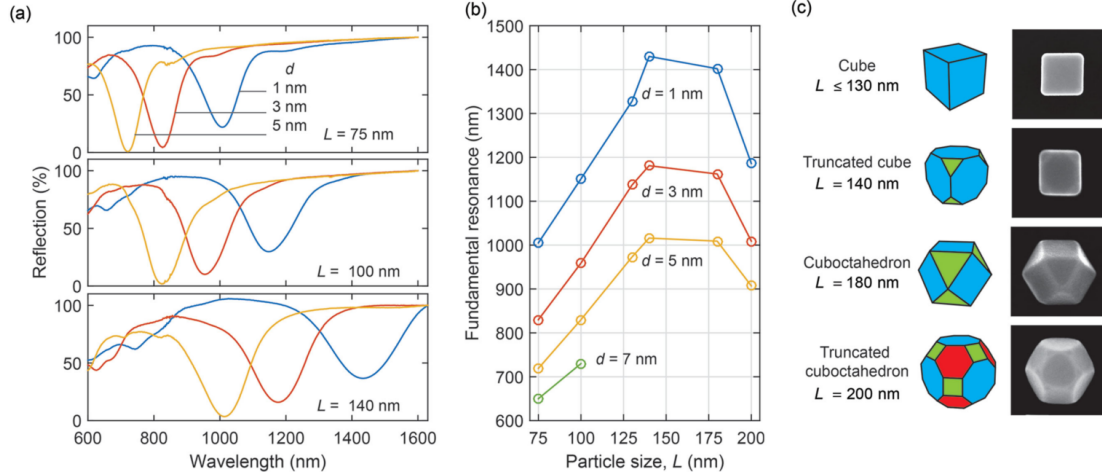


Figure 3.7 a) Spectre de réflectivité des cavités pour plusieurs hauteurs d'interstices d et pour trois largeurs (75 nm, 100 nm et 140 nm) différentes. b) Position de la résonance fondamentale du système en fonction de la taille de la nanoparticule pour plusieurs valeurs de d différentes. c) Forme des cubes en fonction de la taille (schématisation et images SEM). Les particules deviennent non-cubiques à une certaine largeur, engendrant des faces moins larges. Ceci diminue la longueur d'onde de résonance pour de grandes largeurs de cubes. Le milieu séparant la couche d'or et les nanoparticules sont un film polymère composé de couches de PAH/PSS. Adaptée avec permission de Akselrod et *al* [18].

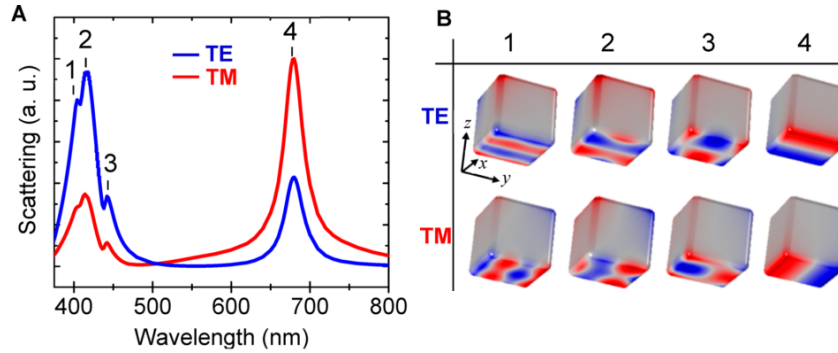


Figure 3.8 a) Spectre de diffusion pour le système NCOM irradié par une onde polarisée TE ou TM dans les longueurs d'onde du visible (largeur du nanocube de 81 nm et largeur de l'interstice de 8 nm). b) Champ électrique à la surface du dessous du nanocube pour les pics de résonance en (a). Adaptée avec permission de Lassiter et *al* [19].

des nanofils (nanocubes en direction transverse), que cet indice effectif augmente lorsque la largeur de l'interstice diminue [60]. La longueur d'onde de résonance étant proportionnelle à l'indice de réfraction effectif du mode selon $\lambda_{sp} \approx 2l n_{eff}$, cela explique l'augmentation de la longueur d'onde de la résonance lorsque la largeur de l'interstice diminue.

3.3 Applications des cavités plasmoniques

Le système NCOM est très prometteur pour un très grand nombre d'applications dû à ses propriétés d'amplification et à sa facilité d'assemblage. Entre autres, le système a été couplé à des points quantiques (QD, *quantum dot*) afin d'amplifier et de rediriger le signal émis par ces sources de photons [20]. L'amplification de la PL des QD couplés à la cavité est illustré à la figure 3.9. Un facteur d'amplification d'environ 100 est mesuré entre des points quantiques sur un substrat de verre et entre des points quantiques dans la cavité. Dû au phénomène de *quenching*, la PL des QD sur de l'or est moins intense que sur du verre.

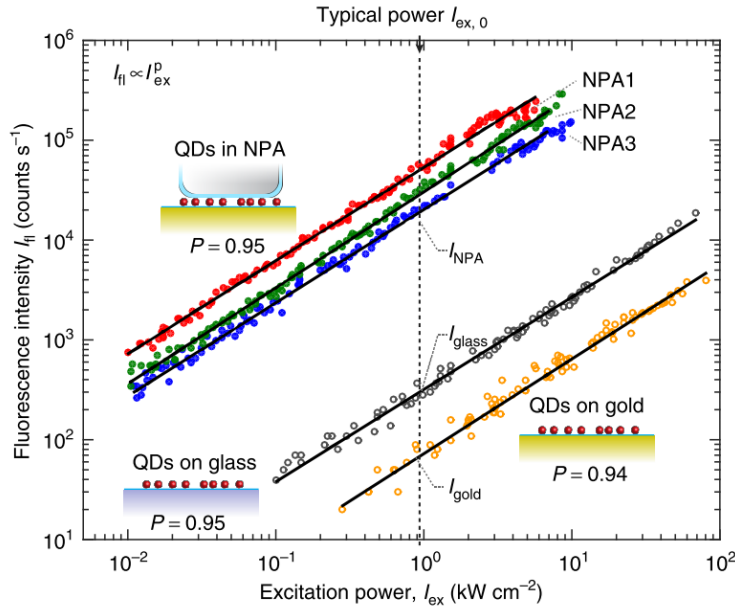


Figure 3.9 Intensité de la fluorescence des QDs de CdSe/ZnS en fonction de l'intensité d'excitation pour des QDs sur du verre, des QDs sur un film d'or et pour des QDs dans des nanocavités (3 cavités différentes). Adaptée avec permission de Hoang et *al* [20].

En vue d'application d'optique quantique, le couplage d'un unique QD à la cavité est très intéressant. Il va sans dire que l'augmentation du taux d'émission et la redirection de l'émission d'un QD permettrait, entre autres, de concevoir de sources de photons non-classiques plus performantes pour les communications quantiques. Pour ces raisons, le couplage d'un unique QD à la cavité a été complété [21]. Une amplification du signal d'un facteur de 1900 a été mesurée, ainsi qu'une diminution du temps de vie des électrons excités d'environ 7 ns à environ 13 ps (limité par l'instrumentation) [21] (voir figure 3.10).

Outre les QDs, les cavités se couplent facilement aux matériaux bidimensionnels, grâce à la géométrie du système NCOM. Par exemple, une monocouche de MoS_2 a été couplée à la

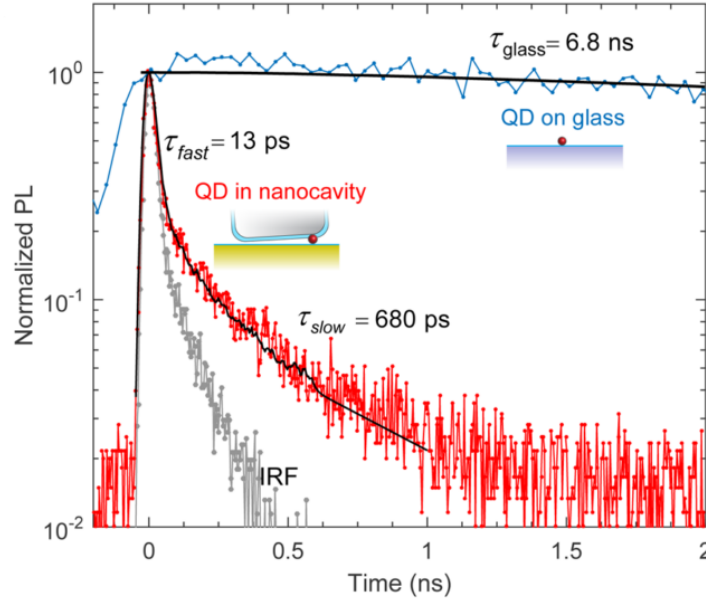


Figure 3.10 Temps de vie d'un QD CdSe/ZnS sur le verre et couplé à une cavité plasmonique. La fonction réponse du système (IRF) est incluse pour démontrer que le temps de vie τ_{fast} est limité par l'instrumentation. Adaptée avec permission de Hoang et *al* [21].

nanoantenne pour démontrer l'amplification du signal du matériau 2D [22]. La schématisation du système est présentée à la figure 3.11 et l'amplification de la PL est présentée à la figure 3.12.

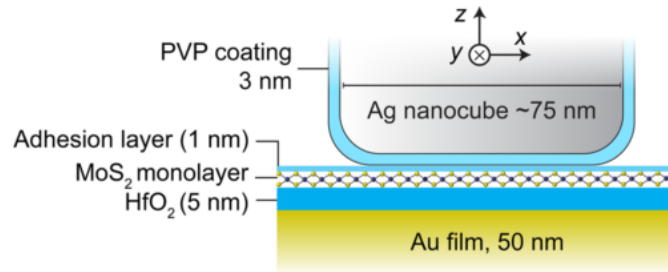


Figure 3.11 Schématisation du couplage d'une monocouche de MoS₂ à une cavité plasmonique. Adaptée avec permission de Akselrod et *al* [22].

Pour une excitation du système à $\lambda_{exc} = 420$ nm, un facteur de EF de 56 a été mesuré. En plus, tel qu'illustré, la raie de PL est modifiée par la cavité. Pour le MoS₂ couplé à la cavité, elle est légèrement moins large, et le maximum de la PL se trouve à des énergies plus basses que le système MoS₂ sur SiO₂/Si. Ceci s'explique par le fait que le mode de résonance de la

cavité se trouve à $\lambda_p = 675$ nm tandis que le signal de PL de la monocouche se trouve à $\lambda_{PL} = 660$ nm. Il y a donc une amplification plus grande du signal de PL à plus basse énergie ce qui déplace le maximum du pic de PL de la monocouche dans la cavité à de plus basses énergies.

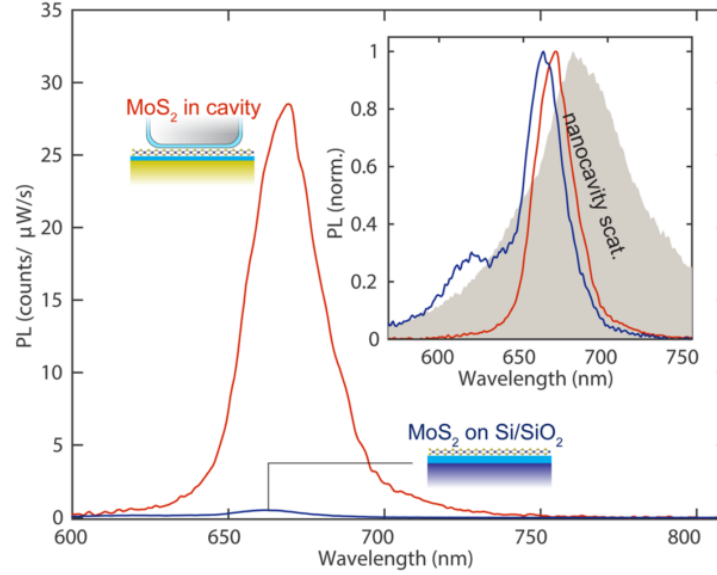


Figure 3.12 Intensité de la PL (normalisé par rapport à la puissance d'excitation et au temps d'intégration) d'une monocouche de MoS₂ sur du verre (courbe bleue) et d'une monocouche de MoS₂ couplé à une cavité plasmonique (courbe rouge). L'encadré présente les pics de PL normalisés pour les deux cas et de la signature de diffusion typique d'une nanocavité. Adaptée avec permission de Akselrod et al [22].

En somme, le système NCOM est une antenne optique très facile à réaliser qui amplifie et redirige le signal émis par une source émettrice. La longueur d'onde de la résonance plasmonique dépend de plusieurs paramètres géométriques, ce qui fait que le design est fortement accordable à plusieurs sources émettrices. Dans notre cas, le couplage du GaSe mince aux cavités permettra une amplification du signal de PL émis. Le GaSe possédant une transition dipolaire orientée selon l'axe perpendiculaire au plan atomique, il est un excellent candidat pour le couplage à la cavité plasmonique dû à l'amplification du champ électrique E_z dans cette cavité.

CHAPITRE 4 PHOTOLUMINESCENCE DU SÉLÉNIURE DE GALLIUM

Ce chapitre présente les mesures expérimentales de photoluminescence (PL) sur le GaSe. La photoluminescence est une technique simple pour déterminer les propriétés d'émission d'un matériau ainsi que sa dynamique de recombinaison de porteurs de charges. La technique repose sur l'excitation des électrons à l'aide d'un laser ayant une énergie d'excitation supérieure à la bande interdite du matériau. Ensuite, la mesure de la luminescence du matériau provenant de la désexcitation radiative des électrons permet de déterminer des propriétés telles que la largeur de la bande interdite entre la UVB et la LCB, les temps de vie des porteurs de charges, les mécanismes de recombinaison, etc.

Dans cette section, les résultats de PL sur le GaSe sont présentés. Tout d'abord, il est question de mesures sur des cristaux de GaSe, c'est-à-dire de feuillets de GaSe de quelques microns d'épaisseur. Les résultats ont été obtenus à température ambiante et en fonction de la température. Ensuite, des mesures de PL sur de minces flocons de GaSe sont présentées. Ces flocons sont obtenus par exfoliation mécanique et ils ont des épaisseurs variables allant de 1 nm pour une monocouche à quelques centaines de nanomètres pour les flocons les plus épais. Finalement, une modélisation de la recombinaison des porteurs de charges dans le GaSe a été effectuée.

4.1 Cristaux de GaSe

Les cristaux de GaSe ont été crûs par la méthode de Bridgman. Un mince feuillet du matériau de quelques micromètres d'épaisseur a été retiré du matériau et déposé sur un substrat de verre ou sur un substrat de SiO_2/Si . Dans cette sous-section, il sera d'abord question de résultats obtenus à température pièce. Ensuite, des mesures en fonction de la température sont présentées.

4.1.1 Photoluminescence à température ambiante

La figure 4.1 présente le signal typique de photoluminescence du GaSe à température ambiante dans une atmosphère d'air. Le laser d'excitation est un *Fianium whitelase*, un laser supercontinuum, ayant une émission centrée à 532 nm obtenu à l'aide d'un filtre passe-bande. D'autres filtres ont été utilisés afin d'éliminer tout autre signal provenant du laser, soit un filtre passe-haut à 510 nm et un filtre passe-bande centré à 535 nm avec une largeur à mi-hauteur de 35 nm.

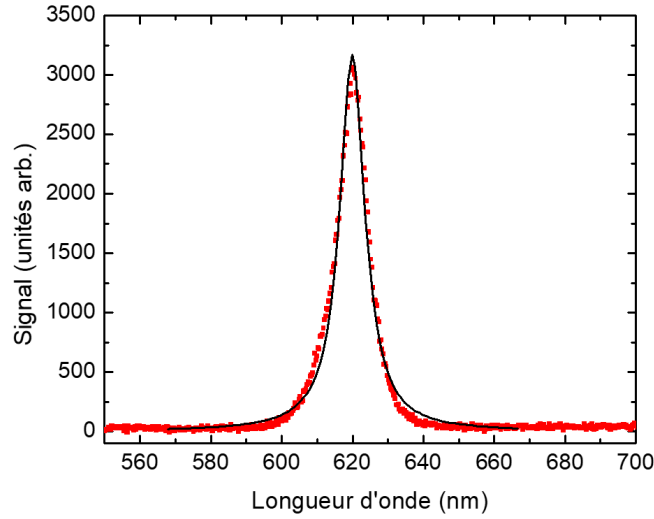


Figure 4.1 Exemple d'un spectre de PL d'un cristal de GaSe. La puissance d'excitation du laser est de $8,2 \text{ W/cm}^2$ et la longueur d'onde d'excitation est de 532 nm . Une courbe lorentzienne a été tracée et ajustée sur les données expérimentales afin de déterminer la longueur d'onde centrale, la largeur à mi-hauteur ainsi que l'intensité intégrée.

Tel qu'illustré à la figure 4.1, une courbe lorentzienne est tracée sur les données expérimentales. Elle est ajustée afin de minimiser l'erreur entre la courbe et les données expérimentales. Avec cette courbe, il est possible de déterminer avec précision le point central du pic de PL de l'échantillon, λ_c .

La raie de PL présentée à la figure 4.1 correspond à une énergie de transition de $E_c = 2,0015 \pm 0,0003 \text{ eV}$, ce qui correspond bien aux résultats issus de la littérature pour la transition directe à température ambiante (voir figure 2.6). Le graphique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de l'onde incidente confirme également que cette raie correspond à la transition directe (voir figure 2.5).

De cette même courbe, il est facile de déterminer la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM, *full width at half maximum*). Pour la mesure présentée à la figure 4.1, la largeur à la mi-hauteur de la courbe est de $\Delta\lambda_{FWHM} = 8,6 \pm 0,2 \text{ nm}$. Ceci correspond à une énergie de $\Delta E_{FWHM} = 28 \pm 1 \text{ meV}$. Cet élargissement dépend de plusieurs facteurs tels que la température et la structure cristalline.

Dépendance en puissance

L'intensité intégrée I_{PL} et l'intensité maximale du pic de PL sont extraites de la courbe lorentzienne. Il est possible de déterminer une relation entre la puissance d'excitation et l'intensité de la PL. La relation entre l'intensité de la PL et la puissance d'excitation suit la relation $I_{PL} = P_{exc}^S$, où l'exposant S nous donne de l'information sur le processus de recombinaison dans le matériau.

Les mesures de l'intensité I_{PL} en fonction de la densité de photons absorbés par seconde ϕ sont présentées à la figure 4.2. ϕ est obtenue à partir de la densité de puissance d'excitation p_{exc} selon $\phi = \frac{\alpha_g p_{exc}}{h\nu}$. Ici, α_g correspond au coefficient d'absorption du GaSe à la longueur d'onde d'excitation [6]. L'utilisation de la densité de photons absorbés par seconde permet de comparer l'effet de sources ayant des longueurs d'onde d'excitation différente.

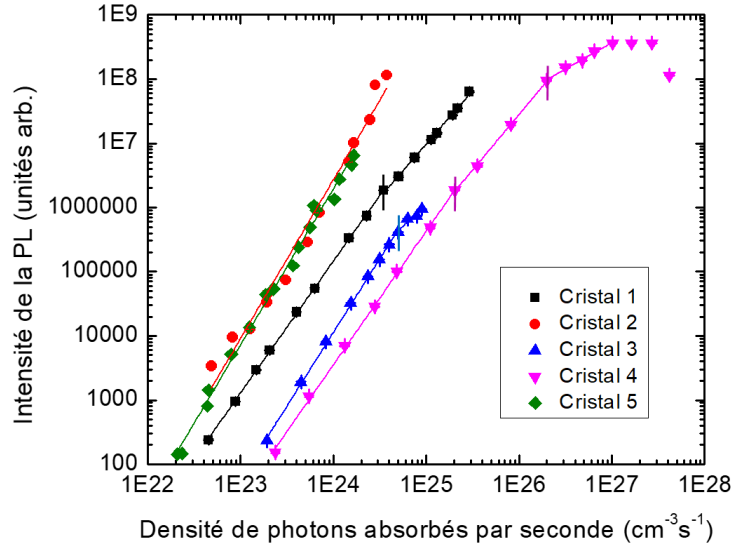


Figure 4.2 Intensité du pic de PL intégré en fonction de la densité de photons absorbés par seconde. Les résultats pour le cristal 1 sont obtenus pour une excitation à 405 nm dans une atmosphère d'air. Les résultats pour le cristal 2 sont obtenus à 514 nm dans une atmosphère d'air. Les résultats du cristal 3 sont obtenus pour une excitation à 532 nm dans une chambre à vide et les résultats des cristaux 4 et 5 sont obtenus à l'aide d'un laser supercontinuum (pulsés) ayant une émission centrée à 405 nm et à 532 nm dans une atmosphère d'air. Les droites correspondent à des ajustements de courbes linéaires. Les petites lignes verticales correspondent à des variations de la pente.

La figure 4.2 présente les résultats obtenus dans une atmosphère d'air à l'aide d'une diode laser ayant une émission centrée à 405 nm (cristal 1), une deuxième diode laser avec une

émission à 514 nm (cristal 2), un laser supercontinuum *Fianium whitelase* émettant à 532 nm obtenu à l'aide de filtres optiques (cristal 5) et ce même laser supercontinuum avec une émission centrée à 405 nm (cristal 4). Les résultats obtenus avec un laser ND :YAG (532 nm) dans une atmosphère de vide (10^{-6} mbar) sont aussi présentés (cristal 3). Des ajustements de courbes linéaires sur ce graphique aux axes logarithmiques sont réalisés pour déterminer les exposants S pour toutes ces mesures.

Le coefficient S en régime de basse puissance d'excitation ($2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ à $3 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) est présenté sous forme de graphique en fonction de la longueur d'onde d'excitation à la figure 4.3 a). Tout d'abord, il est intéressant de noter que S est supérieur à 2 pour toutes les courbes de dépendance en puissance. Une dépendance surquadratique de l'intensité de la PL en fonction de la puissance d'excitation est très intéressante, car ceci est très rare pour un matériau. De plus, ce coefficient augmente en fonction de la longueur d'onde d'excitation, de 2,05 à 405 nm jusqu'à 2,40 à 532 nm. Le coefficient d'absorption du GaSe étant environ 5 fois plus grand à 405 nm qu'à 532 nm (voir figure 2.5), ceci démontre qu'une plus grande densité volumique de porteurs de charges dans le matériau influence radicalement le processus de désexcitation.

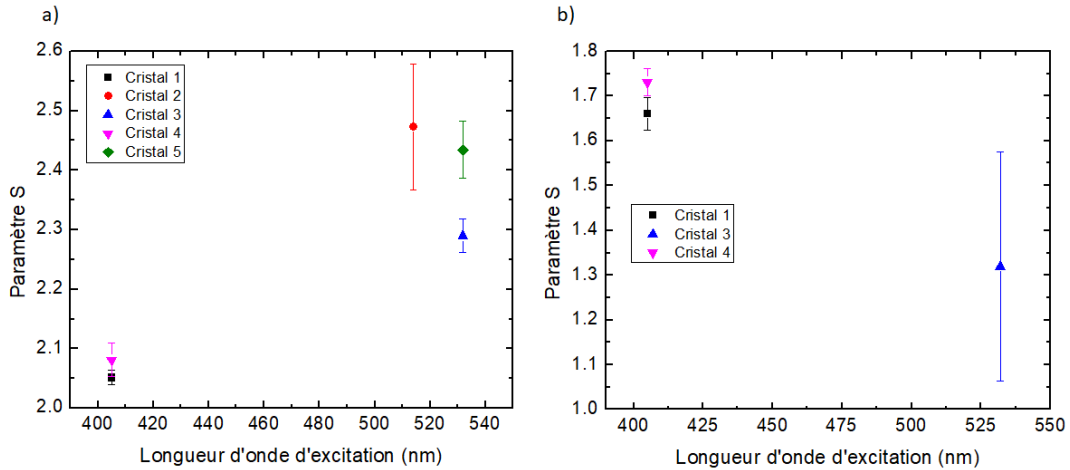


Figure 4.3 Coefficient S de la relation $I_{PL} = P_{exc}^S$ dans un régime de basse puissance d'excitation (a) et dans un régime de haute puissance d'excitation (b) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Un changement du coefficient S est visible à partir d'une certaine puissance d'excitation pour quelques courbes présentées à la figure 4.2. Effectivement, cette transition est visible pour le cristal 1,3 et 4. Pour ces trois courbes, la valeur de ϕ de transition est de $3,5 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $5,0 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ et $2,0 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ respectivement. Ce changement du coefficient S implique un changement dans le processus dominant de recombinaison, comme par exemple,

le remplissage d'états libres de niveaux de défauts. Cette transition n'est pas visible pour les deux courbes supplémentaires, car la transition se trouve à des puissances d'excitation supérieures aux puissances mesurées.

Le coefficient S après cette transition (régime de hautes puissances d'excitation) pour les courbes concernées est présenté à la figure 4.3 b). Les coefficients ont une valeur entre 1 et 2. De plus, il semble diminuer en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Toutefois, dû à un manque de données et une grande incertitude sur l'ajustement de courbe de la mesure à 532 nm, une dépendance claire est difficile à déterminer. Donc, après la transition, il y a une diminution du coefficient S d'une dépendance surquadratique à une dépendance surlinéaire.

Pour la mesure sur le cristal 4, une deuxième transition est visible à des puissances d'excitation encore plus élevées (voir figure 4.2). Cette transition a lieu à une puissance d'excitation de $9,7 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ (ou une densité ϕ de $2,0 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Après cette deuxième transition, le coefficient S devient $S = 0,82 \pm 0,05$, soit une dépendance sous-linéaire. Une dépendance sous-linéaire à de très grandes puissances (très grande concentration de porteurs de charges) suggère un processus de recombinaison dominé par l'effet Auger, où une recombinaison électron-trou est accompagné par la promotion d'une troisième porteur de charges haut dans la structure de bande.

À partir d'une puissance d'excitation de $5,0 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ ($\phi = 1,0 \times 10^{27} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), un arrêt d'augmentation, et ensuite une diminution de l'intensité du pic de PL en fonction de la puissance d'excitation est distinguable pour le cristal 4.

Le FWHM des pics de PL du cristal de GaSe pour toutes les mesures précédentes en fonction de la densité de photons absorbés par seconde est présenté à la figure 4.4 a). Tel qu'illustré, le FWHM varie entre 9 et 13 nm pour toutes les mesures à basse puissance d'excitation. Il ne semble pas avoir de variation du FWHM en fonction de la longueur d'onde d'excitation. À de plus grandes puissances d'excitation, le FWHM augmente. Ceci est marqué pour la courbe obtenue à 405 nm avec le laser supercontinuum dans l'air, pour lequel le FWHM augmente jusqu'à une largeur de 17 nm. Cet élargissement débute à une puissance d'excitation de $\phi = 2,0 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, ce qui coïncide avec la puissance où S devient sous-linéaire. L'explication la plus probable pour l'augmentation du FWHM du pic de PL est l'augmentation locale de la température due à la grande puissance d'excitation du laser.

Finalement, l'énergie centrale de la transition E_c en fonction de la densité de photons absorbés par seconde est également présentée à la figure 4.4 b). À basse puissance d'excitation, une différence d'environ 7 meV entre l'énergie de transition des différents cristaux est observée. Ceci est attribuable aux échantillons différents d'une mesure à l'autre. De plus, à de plus grandes puissances, l'énergie de la transition diminue, ce qui est attribué au chauffage local

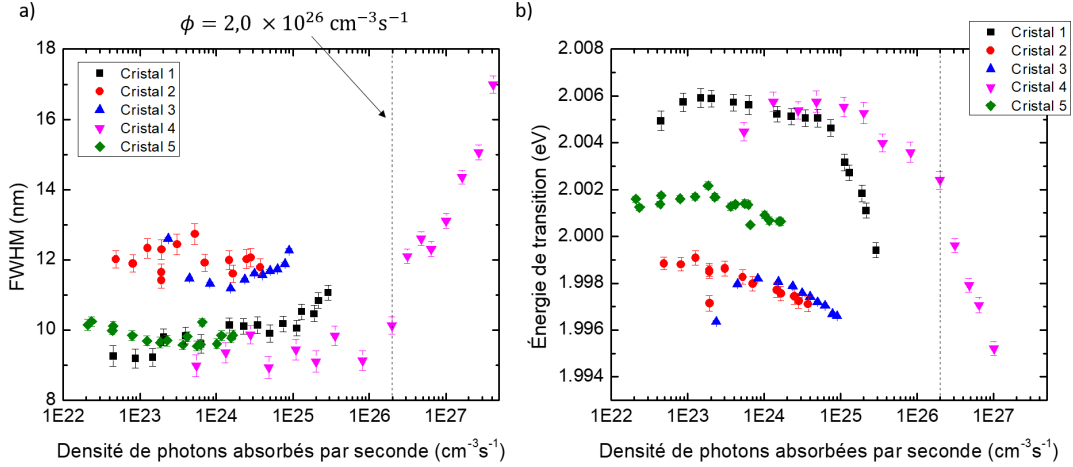


Figure 4.4 FWHM (a) et énergie de transition (b) du pic de PL en fonction de la densité de photons absorbés par seconde. Les résultats sont obtenus pour une diode laser à 405 nm dans une atmosphère d'air (cristal 1), une diode laser à 514 nm dans une atmosphère d'air (cristal 2), un laser supercontinuum (pulsés) centré à 405 nm (cristal 4) et 532 nm (cristal 5) dans une atmosphère d'air et un laser ND :Yag (532 nm) dans une chambre à vide (cristal 3). Une ligne pointillée à une puissance de $\phi = 2,0 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ indique le début d'une augmentation du FWHM et d'une diminution de l'énergie de transition en fonction de la puissance d'excitation.

de l'échantillon. La variation de la température peut être estimée par l'équation empirique de Varshni [23]. L'effet est empiré à 405 nm, dû à plus d'énergie en excès. L'augmentation de la température varie la position des bandes de conduction et des bandes de valence due à des interactions électrons-phonons et de la dilatation du réseau cristallin [23]. Cette transition débute à environ une puissance de $\phi = 2,0 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à une transition de régime où S devient sous-linéaire.

En somme, les mesures de PL à température ambiante ont révélé une dépendance surquadratique de l'intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation dans un régime de basses puissances d'excitation, et ce pour tous les échantillons mesurés. À des puissances correspondantes à une densité de photons absorbés par seconde de $\phi = 3,5 \times 10^{24} - 2,0 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, une transition de régime a été observée où l'exposant S devient surlinéaire. À des puissances encore plus élevées, une deuxième transition a été observée pour un échantillon, où S devient sous-linéaire. En outre, une augmentation du FWHM ainsi qu'une diminution de l'énergie de transition E_c de la raie de PL ont été mesurées en fonction de la puissance d'excitation, due à un chauffage local sur l'échantillon.

Mesure de temps de vie

En utilisant une source laser pulsé tel qu'un laser supercontinuum et un système de comptage de photons, il est possible de sonder le temps de vie des porteurs de charges dans les niveaux excités. Ces mesures donnent une information supplémentaire quant au mécanisme de recombinaison dominant. Une courbe d'intensité de PL en fonction du temps typique pour un cristal de GaSe est présentée à la figure 4.5. Sur une échelle logarithmique, l'intensité décroît de façon multi-exponentielle en fonction du temps, indiquant un processus caractérisé par plusieurs constantes de temps. En traçant et ajustant une courbe bi-exponentielle décroissante sur la figure 4.5, il est possible de déterminer les temps de vie selon l'équation $I_{PL} = Ae^{-\frac{t}{\tau_c}} + Be^{-\frac{t}{\tau_l}}$, où A et B sont des constantes de proportionnalité et où τ_c et τ_l correspondent à deux temps de vie, un temps court dominant la dynamique à de faibles temps t et un temps long dominant la dynamique à de grands t .

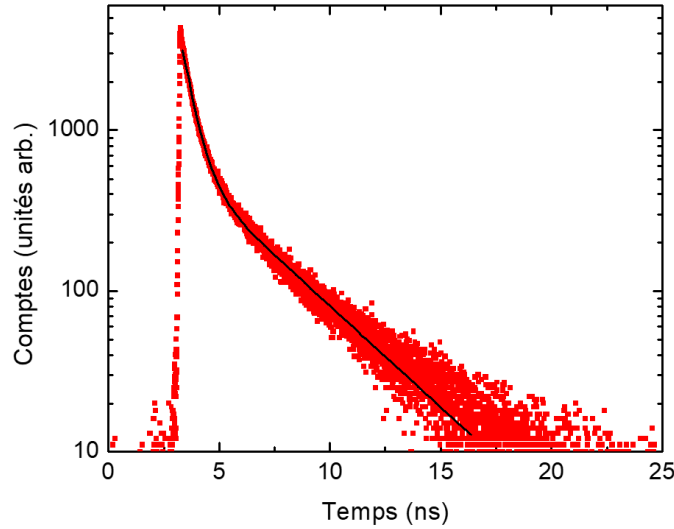


Figure 4.5 Exemple d'une courbe de temps de vie pour un cristal de GaSe excité à 532 nm. Le pouvoir d'excitation du laser est de 8,2 W/cm². Une courbe bi-exponentielle est tracée et ajustée afin de déterminer les temps de vie des niveaux excités.

Les mesures de temps de vie obtenus à pour le cristal 4 et pour le cristal 5 dans une atmosphère d'air sont présentées à la figure 4.6. Une autre mesure avec le supercontinuum à 532 nm est présentée (cristal 6). Tel qu'illustré, le temps de vie le plus court se trouve entre 200 ps et 1,15 ns et le temps de vie long se trouve dans un intervalle allant de 1 à 5 ns pour toutes les puissances d'excitation. Il est à noter qu'une certaine variation dans les paramètres de PL est à prévoir d'un cristal à l'autre, tout dépendant de la qualité et de la nature

des imperfections du cristal. Dans un régime de basse puissance, τ_c augmente en fonction de la puissance d'excitation tandis que τ_l diminue en fonction de la puissance d'excitation. Cependant, comme il est illustré à la figure 4.6, τ_c cesse d'augmenter à une certaine puissance d'excitation ($\phi = 8,1 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) environ à la même puissance où la dépendance en puissance devient sous-linéaire. L'accumulation d'un grand nombre d'électrons dans des états excités aurait donc comme effet d'accélérer la recombinaison.

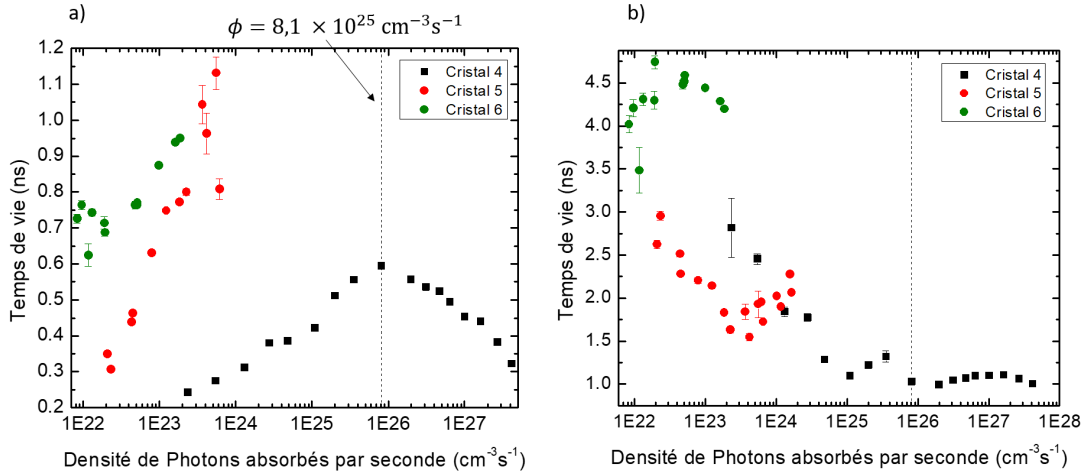


Figure 4.6 Temps de vie court (a) et long (b) en fonction de la densité de photons absorbés par seconde. Les courbes sont obtenues à l'aide d'un laser supercontinuum à 405 nm (cristal 4) et à 532 nm (cristal 5 et 6) dans une atmosphère d'air. Une ligne verticale indique la puissance d'excitation de transition où le temps de vie court τ_c cesse d'augmenter et commence à diminuer.

En outre, le temps de vie court τ_c diffère selon la longueur d'onde d'excitation. Effectivement, le temps de vie est plus petit pour l'excitation à 405 nm, pour toutes les puissances d'excitation. Le coefficient d'absorption du GaSe étant environ 5 fois plus grand à 405 nm qu'il est à 532 nm (voir figure 2.5), l'excitation à 405 nm sonde plus la surface du cristal. La surface du cristal ayant plus de centres de recombinaison, il est possible que la différence dans le temps de vie de recombinaison pour les deux longueurs d'onde d'excitation soit reliée à la proportion de porteurs de charges à la surface du cristal.

Pour les temps de vie du cristal 5, il est à noter que l'ajustement de courbe devient mono-exponentiel à partir d'une certaine puissance et τ_c et τ_l sont très similaires et donc difficiles à séparer.

En somme, deux temps de vie associés à des processus de recombinaison différents ont été mesurés. Le temps de vie dominant à de petits temps t , τ_c , augmente en fonction de la puissance d'excitation jusqu'à une certaine puissance d'excitation $\phi = 8,1 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$

correspondants à la puissance d'excitation où le paramètre de dépendance en puissance S devient sous-linéaire. Le temps de vie dominant à de grands temps t , quant à lui, diminue en fonction de la puissance d'excitation.

4.1.2 Photoluminescence en fonction de la température

Les mesures de PL en fonction de la température ont été effectuées avec un laser ND :YAG dans une enceinte sous vide. La température de l'échantillon est contrôlée avec un contrôleur de température ainsi qu'un cryostat *Janis* connecté à un réservoir d'azote liquide.

Des courbes de PL obtenues à $T = 80$ K, $T = 120$ K et $T = 210$ K pour deux puissances d'excitations différentes, soient $\phi = 7,7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ et $\phi = 7,9 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, sont présentées à la figure 4.7. Tel qu'illustré, la position du pic de PL augmente en longueur d'onde en fonction de la température. Encore une fois, ceci est dû à une dilatation du réseau ainsi qu'une augmentation des interactions électrons-phonons ce qui a pour effet de rapprocher la UVB et la LCB [23]. En outre, la largeur du pic augmente en fonction de la température due aux interactions électrons-phonons.

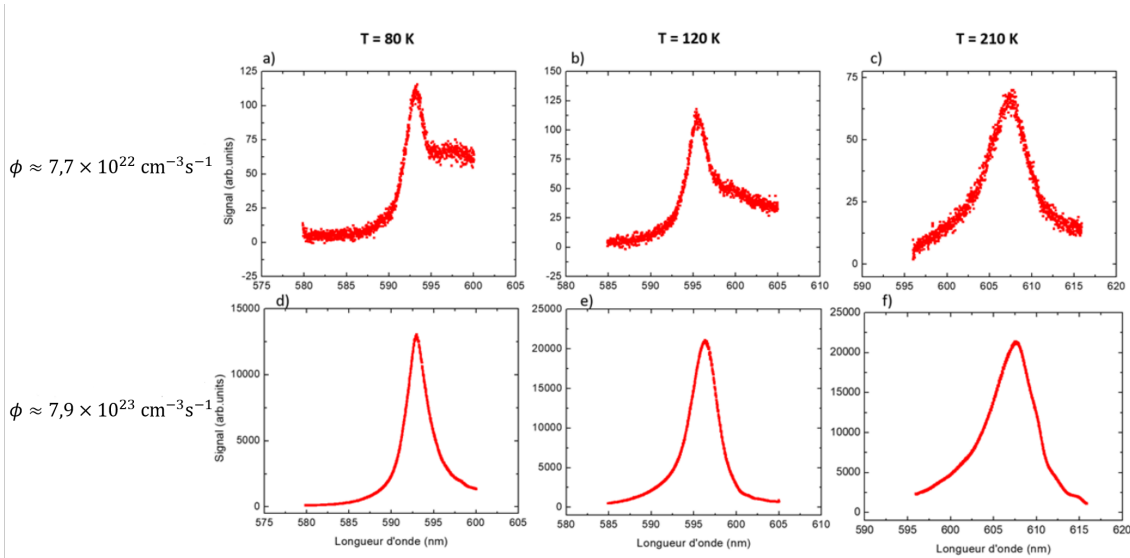


Figure 4.7 Courbes de PL du cristal de GaSe à $T = 80$ K (a et d), à $T = 120$ K (b et e) et à $T = 210$ K (c et f) à une puissance d'excitation de $\phi = 7,7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (rangée du haut) et à une puissance d'excitation de $\phi = 7,9 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (rangée du bas).

En comparant la courbe obtenue à 80 K et à $\phi = 7,7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ aux mesures présentées à la section 2, la raie principale du graphique correspond à la transition directe excitonique dans le cristal. Le signal non nul à de plus grandes longueurs d'onde correspond aux autres transitions dans le cristal, soit à la recombinaison d'excitons liés (aux défauts) directs et

aux excitons de la transition indirecte. Les raies mal définies à ces grandes longueurs d'onde sont surement dues à la faible qualité du cristal (voir section 2). En augmentant la puissance d'excitation, la transition de l'exciton directe domine et s'approche d'une courbe lorentzienne. De plus, lorsque la température augmente de plus en plus d'excitons liés au niveau de défauts se dissocient pour devenir des excitons libres selon la relation $I_{BE} \propto 1/(1 + Ce^{-E_a/k_bT})$ [63]. Ceci diminue l'intensité de PL des excitons liés de façon à ce que la transition de l'exciton directe domine à de hautes températures.

Le coefficient S de la relation $I_{PL} = P_{exc}^S$ a été déterminé en fonction de la température à de différents emplacements sur le cristal. Ces résultats sont présentés à la figure 4.8. En raison de la luminescence provenant des autres transitions dans le cristal, il est parfois difficile d'effectuer un ajustement de courbe sur la raie correspondant à l'exciton directe. Donc, S a été déterminé à l'aide du maximum du pic de PL au lieu de l'intensité intégrée.

Pour toutes les mesures prises, le coefficient S est surquadratique dans un régime de basses puissances (figure 4.8 a). Il se trouve dans un intervalle de 2,2 à 2,7. Il n'y a aucune dépendance claire de S en fonction de la température. Effectivement, pour l'emplacement 1, il semble y avoir une diminution de S , ce qui n'est pas le cas pour l'emplacement 4. De plus, l'emplacement de l'excitation sur le cristal n'a pas d'influence définitive sur S . Donc, la structure cristalline du GaSe, qui varie dans un même cristal (voir section 2), n'a pas une influence majeure sur le processus de recombinaison.

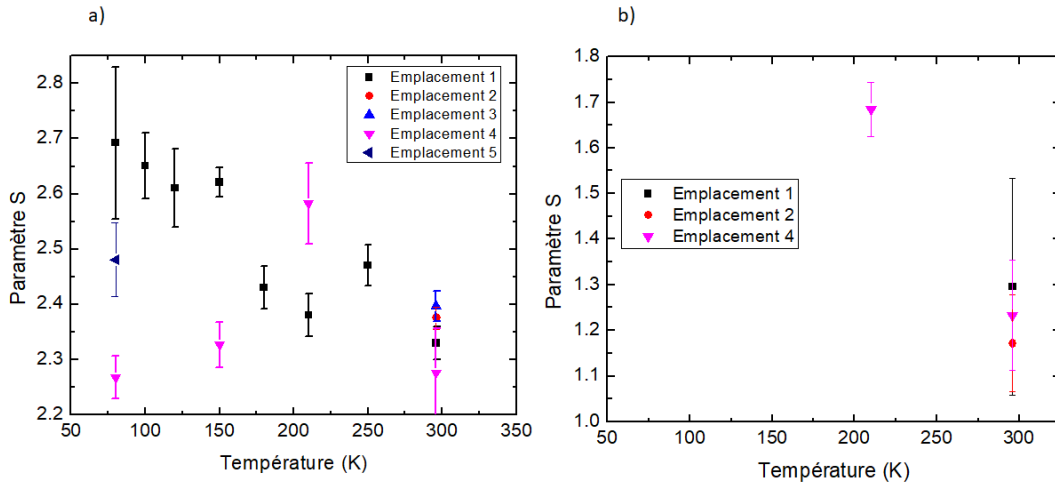


Figure 4.8 Paramètre S de dépendance en puissance de la PL à de différents emplacements sur le cristal en fonction de la température dans un régime de basse puissance d'excitation (a) et dans un régime de haute puissance d'excitation (b).

La figure 4.8 b présente également le paramètre S dans un régime de haute puissance d'ex-

citation. Tel que démontré, une transition de régime n'a pas été observée pour toutes les mesures, car l'intervalle de puissance d'excitation du montage était parfois trop petit. Pour les mesures où ce changement de régime a été observé, il s'est produit à des densités de photons absorbés par seconde de $\phi = 1,6 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ à $\phi = 2,9 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Ceci s'aligne bien avec les résultats de la section 4.1.1 où la transition a été observée pour des valeurs de $\phi = 3,5 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ à $\phi = 2,0 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Le coefficient S dans ce régime de haute puissance est surlinéaire et varie entre 1,2 et 1,7.

Le FWHM et l'énergie centrale de la raie de PL sont présentés à la figure 4.9. Le FWHM augmente en fonction de la température, de 3 nm à 80 K jusqu'à 12 nm à température ambiante. Un élargissement du pic en fonction de la température était à prévoir, dû à de plus grandes interactions électrons-phonons.

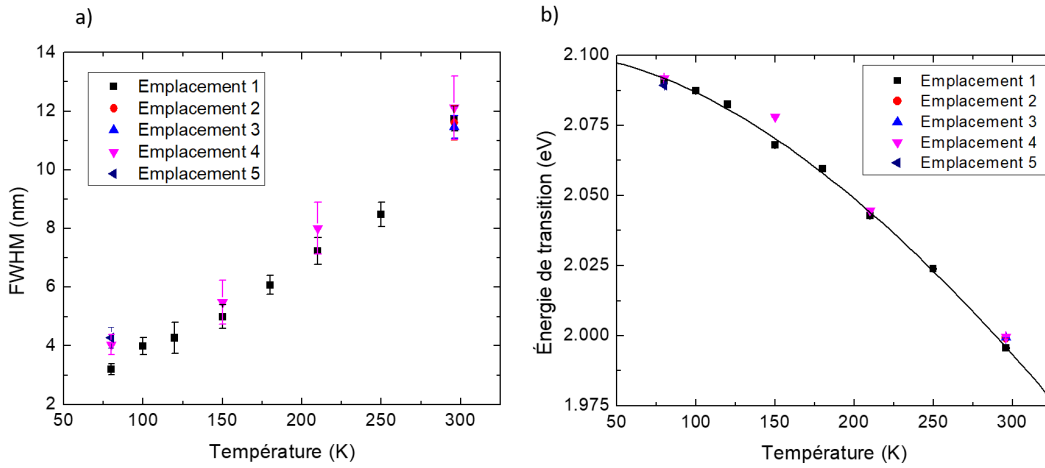


Figure 4.9 a) FWHM du pic de PL en fonction de la température. b) Énergie de transition en fonction de la température. Un ajustement de courbe de l'équation empirique de Varshni [23] sur les données de l'emplacement 1 est aussi présenté.

De même, l'énergie centrale du pic de PL diminue en fonction de la température. Un ajustement de courbe de l'équation empirique de Varshni, $E_{gap} = E_0 - \frac{aT^2}{b+T}$, a été effectué sur les résultats de l'emplacement 1. Dans cette équation, E_0 est l'énergie de transition à 0 K, et a , b sont des constantes. Il est clair que les données expérimentales suivent cette équation empirique. L'ajustement de courbe permet de déterminer l'énergie de la PL à 0 K de $E_0 = 2,101 \pm 0,002 \text{ eV}$ et les constantes $a = 14 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ et $b = 910 \pm 555 \text{ K}$.

En somme, l'exposant S de la dépendance en puissance à de basses puissances d'excitation a été mesurée à des valeurs oscillantes entre $S = 2,25 - 2,7$ et ce pour toutes les températures entre 80 K et 296 K. Une transition de régime où S devient surlinéaire se produit à des

différentes températures à des valeurs de puissance d'excitation de $\phi = 1,6 \times 10^{24} - 2,9 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Le FWHM du pic augmente en fonction de la température tandis que l'énergie centrale du pic a été modélisée à l'aide de l'équation empirique de Varshni qui a permis de déterminer une énergie de recombinaison à 0 K de $E_c = 2,101 \pm 0,002 \text{ eV}$.

4.2 Flocons de GaSe

Dans cette sous-section, il sera question de mesures de PL sur de minces flocons de GaSe d'épaisseurs variables. Ces flocons sont obtenus par exfoliation mécanique à l'aide d'étampes PDMS. Des images de flocons sont présentées à la figure 4.10. Les flocons sont numérotés en ordre croissant d'épaisseur, c'est-à-dire, le flocon 1 est le moins épais, ensuite le flocon 2, 3 et 4. Ces épaisseurs sont estimées optiquement (à partir de la figure 4.10).

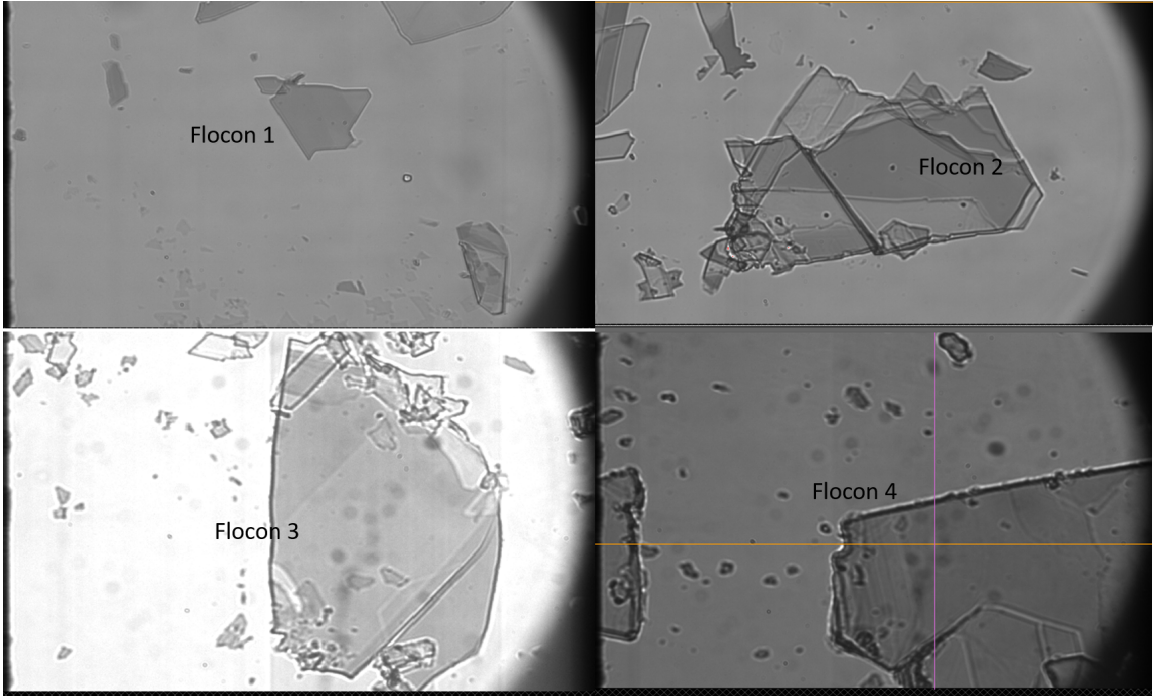


Figure 4.10 Image de flocons de GaSe en transmission.

Toutes les mesures présentées ont été obtenues dans une atmosphère d'air avec une source d'excitation à 532 nm à l'aide d'un laser supercontinuum *Fianium whitelase* et des filtres optiques.

4.2.1 Dépendance en puissance

Le spectre de PL du flocon 1 de la figure 4.10 est présenté à la figure 4.11. Le spectre a été obtenu avec une puissance d'excitation de $7,2 \text{ W/cm}^2$ ($\phi = 3,9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Le pic de PL est centré à $620,7 \pm 0,1 \text{ nm}$ ($E = 1,999 \text{ eV}$), soit à une énergie d'émission identique à celle des cristaux épais, et le FWHM est de $14,3 \pm 0,2 \text{ nm}$, ce qui s'aligne bien avec les résultats pour le cristal de GaSe. Il y a également une large bande ayant un maximum à environ 700 nm , ce qui correspond à la présence de défauts dans le GaSe (voir section 2).

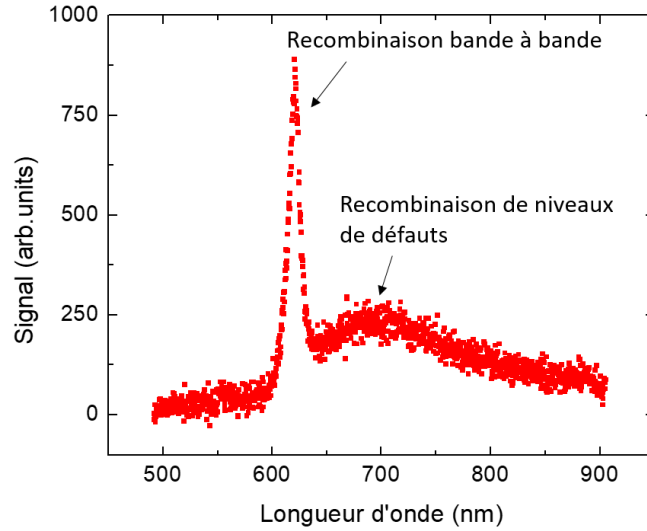


Figure 4.11 Spectre de PL d'un flocon de GaSe. La longueur d'onde d'excitation est de 532 nm et la puissance d'excitation est de $\phi = 3,9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Pour tous les flocons mesurés, le coefficient S de la relation $I_{PL} = P_{exc}^S$ (dépendance en puissance) est surlinéaire, dans un régime de basse puissance : $p_{exc} = 7,3 \text{ W/cm}^2$ à $p_{exc} = 147 \text{ W/cm}^2$ ($\phi = 3,9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ à $\phi = 7,9 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Les coefficients S sont respectivement de $S = 1,5 \pm 0,2$, $S = 1,90 \pm 0,09$, $S = 1,7 \pm 0,2$ et $S = 1,4 \pm 0,1$ pour les flocons 1, 2, 3 et 4. Ceci est différent par rapport aux mesures sur le cristal de GaSe pour lequel ce coefficient est surquadratique à ces mêmes puissances d'excitation. Il y a donc une influence de la taille du GaSe sur la dépendance en puissance, même si ceux-ci sont relativement épais (flocon 3 et 4 : $> 100 \text{ nm}$).

4.2.2 Mesure de temps de vie

Les temps de vie pour les flocons 1 et 2 de l'image 4.10 sont présentés à la figure 4.12. Tel qu'illustré, les temps de vie pour les flocons sont moins grands que pour les cristaux. En effet, les temps de vie du flocon 2 sont environ deux fois moins grands que pour les cristaux, pour toutes les puissances d'excitation. Ceci est encore plus clair pour le flocon 1 pour lequel les temps de vie sont d'environ $\tau_c \approx 40$ ps et $\tau_l \approx 250$ ps pour toutes les puissances d'excitation. Un exemple de mesure de temps de vie pour le flocon 1 est présenté à la figure 4.13. Cette mesure est obtenue à une puissance d'excitation de $p_{exc} = 95$ W/cm² ($\phi = 5,1 \times 10^{23}$ cm⁻³s⁻¹). Le temps de réponse du montage (IRF, *instrument response function*) est aussi présenté pour démontrer que les temps de vie mesurés sont limités par le montage, et que les temps de vie des porteurs de charges dans le flocon sont encore plus petits que les valeurs mesurées. Le IRF possède deux temps de vie dus au spectre temporel du pulse du laser [64].

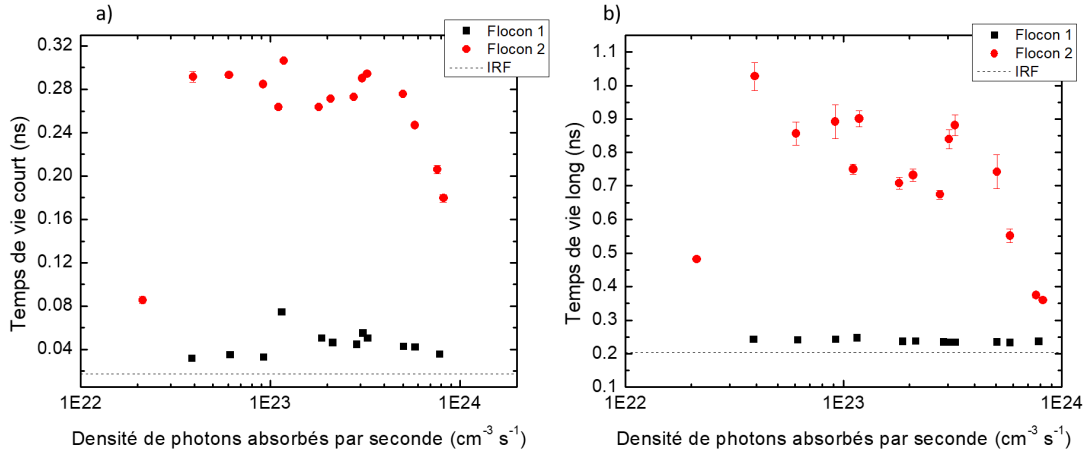


Figure 4.12 Temps de vie court τ_c (a) et temps de vie long τ_l en fonction de la densité de photons absorbés par seconde. Le temps de vie court et le temps de vie long du temps de réponse de l'instrumentation (IRF) sont également présenté ($\tau_{c,IRF} = 17,1$ ps et $\tau_{l,IRF} = 204$ ps).

Les temps de vie dépendent donc de l'épaisseur de l'échantillon de GaSe où les temps de recombinaison dans le semiconducteur diminuent avec l'épaisseur du GaSe. Une possibilité pour ceci est que plus la taille du semiconducteur diminue, plus il y a de porteurs qui se recombinent près de la surface du GaSe où il y a beaucoup plus de centre de recombinaison. Les temps de vie des porteurs près de la surface étant beaucoup plus petit que dans le cristal, une plus grande proportion de porteurs se désexcitant près de la surface du GaSe expliquerait la diminution des temps de vie des porteurs lorsque la taille des flocons diminue.

Ceci a été observé pour le MoS₂ à de très petites épaisseurs [65] et a été proposé comme raison pour la grande diminution de l'intensité de PL pour le GaSe [33]. D'après une étude de diffusion électronique [66], la longueur de diffusion est de 15 μm pour les électrons dans le p-GaSe (GaSe dopé de trous). Ceci suggère que la longueur de diffusion est assez longue pour les excitons dans le GaSe, ce qui confirme une réduction du temps de vie des processus de recombinaison pour une épaisseur plus étroite.

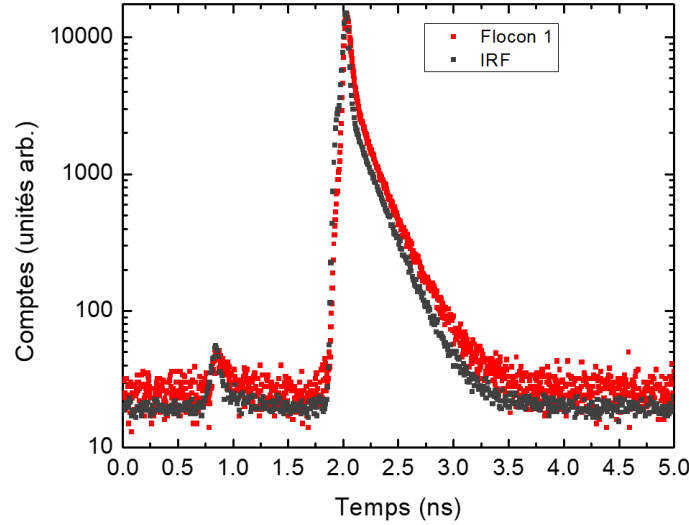


Figure 4.13 Mesure de temps de vie sur le flocon 1 à $p_{exc} = 95 \text{ W/cm}^2$ ($\phi = 5,1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). La mesure est comparée à l'IRF du montage.

En conclusion, les mesures de dépendances en puissance et de temps de vie ont été effectuées sur des flocons de tailles variables. Pour tous les flocons, un exposant S surlinéaire a été obtenu, allant de $S = 1,4 \pm 0,1$ à $S = 1,90 \pm 0,09$ dans un régime de faible puissance d'excitation. Ceci est différent du cristal de GaSe, pour lequel cet exposant est surquadratique dans le même régime de puissance. En outre, les mesures de temps de vie sur les flocons ont démontré une diminution du temps de vie des processus de recombinaison. Pour un flocon mince, les temps de vie n'ont pu être très bien mesurés dû au temps de réponse de l'instrumentation.

4.3 Modélisation des processus de recombinaison

Dans cette sous-section, une modélisation des processus de recombinaison est présentée. Cette modélisation tente d'expliquer le comportement surquadratique de la dépendance en puis-

sance de la PL à de basses puissances d'excitation.

La schématisation de la structure électronique du GaSe est présentée à la figure 4.14. Le maximum de la UVB au point Γ ainsi que les deux minimums de la LCB au point Γ et M sont illustrés en tant que bandes distinctes. Les photons incidents, P ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), sont absorbés par les électrons de la UVB et ils sont projetés au minimum de la LCB au point Γ ou au point M . Le facteur G ($0 < G < 1$) indique la proportion d'électrons excités au point M , n_M (cm^{-3}), par rapport au nombre de photons absorbés. Les électrons excités au point Γ , n_Γ (cm^{-3}), peuvent se désexciter de façon radiative à un taux β , de façon non radiative au niveau de piège au taux α_Γ ou transférer au minimum absolu au point M au taux γ . Les trous, p (cm^{-3}), peuvent se recombiner de façon radiative ou transférer au niveau de piège au taux α_p et recombiner avec un électron. Les électrons au point M se désexcitent dans le niveau de piège au taux α_M ou ils passent au point Γ de la bande de conduction à un certain taux X .

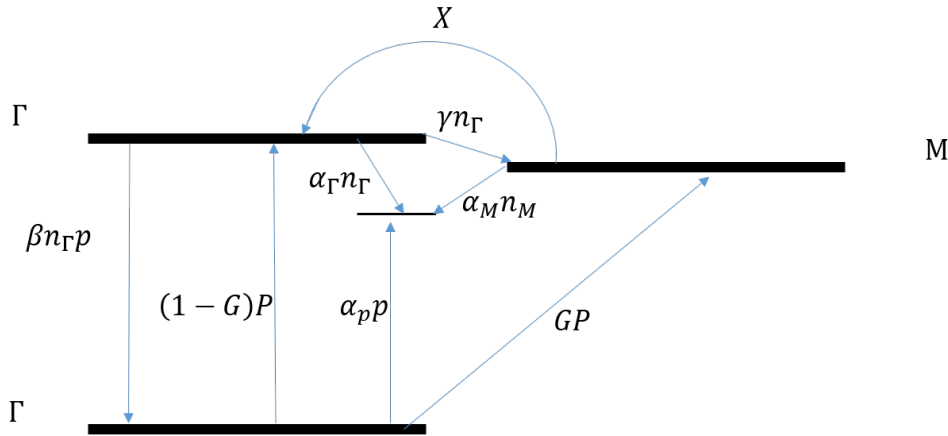


Figure 4.14 Schématisation du modèle de recombinaison du GaSe. Le maximum de la UVB à Γ est schématisé ainsi que les minimums de la LCB à Γ et M . n_Γ , n_M et p sont respectivement les concentrations d'électrons dans les niveaux Γ , M et la concentration de trous dans la UVB. P est la puissance d'excitation (en nombre de photons par unité de volume par seconde). G est un facteur entre 0 et 1 qui précise dans quelles bandes les électrons sont excités. α_Γ , α_M , α_p , β , et γ sont des taux de recombinaison. $X = \kappa n_M^2 p$ ou $X = \kappa n_M^2$ représente un transfert Auger ou un transfert du point M au point Γ dû au remplissage du minimum de la LCB au point M .

Deux types de transfert sont considérés :

- Un transfert Auger où une recombinaison d'un électron au point M avec un trou au point Γ expulse un autre électron du point M au point Γ ($X \propto n_M^2 p$).
- Un transfert de type *bandfilling* (remplissage de bande), où un remplissage des états

au minimum de la LCB au point M facilite le transfert des électrons du point M au point Γ ($X \propto n_M^2$).

Les systèmes d'équations correspondants sont présentés aux équations 4.1 et 4.2 pour le modèle de transfert Auger et le modèle de *bandfilling*. Le nombre total d'électrons est équivalent au nombre de trous selon l'équation $n_\Gamma + n_M + n_T = p$ où n_T est le nombre total d'électrons dans les niveaux de pièges.

$$\begin{cases} \frac{dn_\Gamma}{dt} = (1 - G)P - \alpha_\Gamma n_\Gamma - \beta n_\Gamma p - \gamma n_\Gamma + \kappa n_M^2 p \\ \frac{dn_M}{dt} = GP - \alpha_M n_M + \gamma n_\Gamma - 2\kappa n_M^2 p \\ \frac{dp}{dt} = P - \beta n_\Gamma p - \kappa n_M^2 p - \alpha_p p \end{cases} \quad (4.1)$$

$$\begin{cases} \frac{dn_\Gamma}{dt} = (1 - G)P - \alpha_\Gamma n_\Gamma - \beta n_\Gamma p - \gamma n_\Gamma + \kappa n_M^2 \\ \frac{dn_M}{dt} = GP - \alpha_M n_M + \gamma n_\Gamma - \kappa n_M^2 \\ \frac{dp}{dt} = P - \beta n_\Gamma p - \alpha_p p \end{cases} \quad (4.2)$$

Dans ce modèle, la désexcitation radiative des électrons au point M n'est pas considérée, car la transition indirecte devrait être significativement plus longue que les temps de vie mesurés. Ce n'est donc pas cette transition qui démontre une dépendance en puissance surquadratique. En outre, dans le modèle il y a seulement un niveau de défaut ayant un très grand nombre d'états non occupés (il est donc impossible de saturer les pièges).

Les figures 4.15 et 4.16 présentent les résultats de simulations des processus de recombinaison des deux modèles. Ces simulations ont été effectuées sur *Matlab* et consistent à résoudre les systèmes d'équations 4.1 et 4.2 pour les populations n_Γ , n_M et p dans un régime stationnaire ($\frac{dn_\Gamma}{dt} = \frac{dn_M}{dt} = \frac{dp}{dt} = 0$). L'intensité de PL est ensuite déterminée ($I_{PL} \propto n_\Gamma p$). Les taux de transfert utilisés pour ces figures sont présentés au tableau 4.1. Les coefficients utilisés sont ajustés et reflètent des paramètres physiquement possibles. Les coefficients α_Γ , α_M et α_p ont la même valeur afin de simplifier les modèles.

La figure 4.15 présente les résultats pour les deux modèles pour deux cas différents. Le premier est le cas où les électrons sont excités au point Γ de la LCB ($G = 0$) et le deuxième est le cas où les électrons sont excités au point M ($G = 1$). Tel qu'illustré, la pente obtenue est de $S = 1,92 \pm 0,01$ pour le cas $G = 0$ pour les deux modèles. Dans ce cas, le processus de transfert du point M au point Γ de la bande de conduction n'est pas présent et il y a seulement une recombinaison radiative et une recombinaison SRH (ou de piège) où la pente est maximalement quadratique (lorsque beaucoup d'électrons sont piégés). Il est donc impossible d'obtenir une pente surquadratique avec ces modèles lorsqu'il y a seulement excitation des

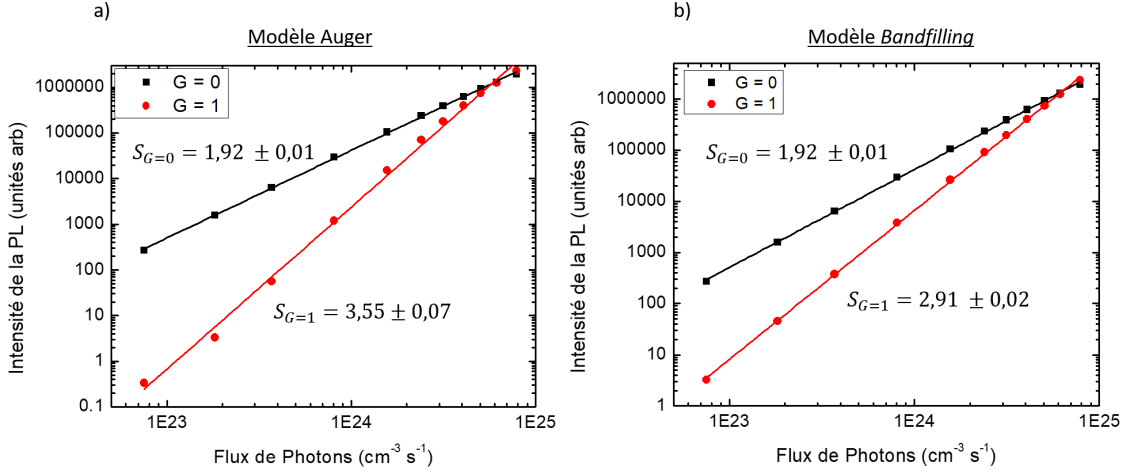


Figure 4.15 Résultats de modélisation de l'intensité de la PL pour le modèle Auger (a) et pour le modèle *bandfilling* (b). Pour les deux modèles, le cas où les électrons sont excités au point Γ ($G = 0$) et le cas où les électrons sont excités au point M ($G = 1$) sont présentés. Les coefficients utilisés pour les modélisations sont présentés au tableau 4.1.

électrons au point Γ de la LCB. Un coefficient $S = 3,55 \pm 0,07$ est obtenu pour les mêmes coefficients avec une excitation électronique au point M ($G = 1$) pour le modèle Auger. En effet, l'exposant S dans le modèle Auger présenté peut prendre des valeurs de $S = 2 - 4$, avec une excitation totale vers le point M . Une dépendance surquadratique est donc possible avec ce modèle. Pour le modèle *bandfilling* S devient $S = 2,91 \pm 0,02$ lorsque $G = 1$. Ces grandes valeurs de S peuvent seulement être obtenues lorsque les taux de transferts vers les pièges dominent sur le coefficient de désexcitation radiative. En outre, ce résultat de modélisation confirme qu'une excitation d'électrons au point M est nécessaire pour obtenir des coefficients S surquadratiques.

La figure 4.16 présente les résultats de modélisation où le facteur G est ajusté afin de retrouver les résultats expérimentaux obtenus avec un laser ND :YAG à 250 K dans une enceinte sous vide (10^{-6} mbar). Les taux de transferts utilisés pour ces modélisations sont ceux du tableau 4.1. Tel qu'illustré, les résultats de modélisation s'accordent très bien aux résultats expérimentaux. Les valeurs de G obtenus sont de $G = 0,978$ pour le modèle Auger et de $G = 0,988$ pour le modèle *bandfilling*. Ceci indique, pour les coefficients du tableau 4.1, que l'excitation électronique doit se faire principalement au point M de la LCB pour obtenir un exposant $S = 2,51$.

Pour ces mêmes coefficients (voir tableau 4.1), la dépendance temporelle de l'intensité de la PL a été déterminée pour le modèle Auger et pour le modèle *bandfilling*. Les résultats sont

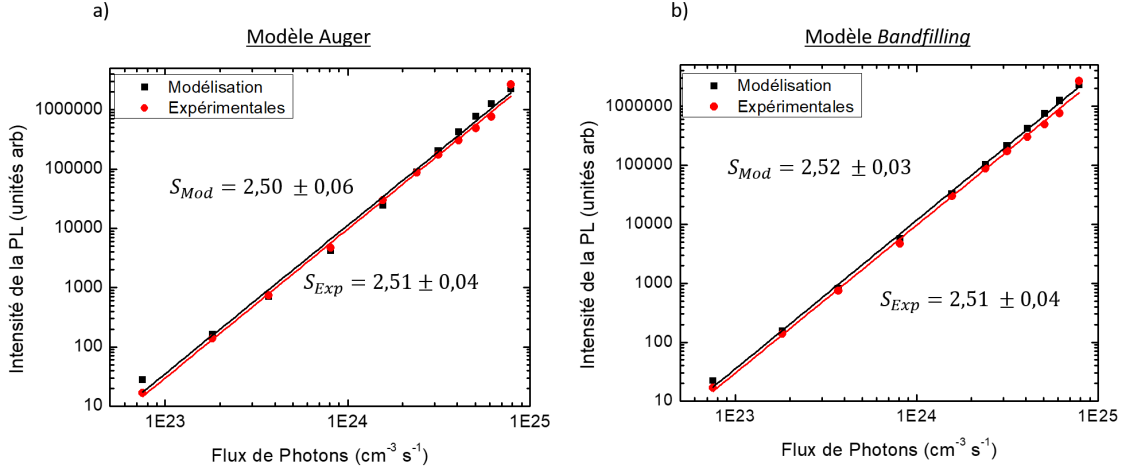


Figure 4.16 Résultats de modélisation de l'intensité de la PL en fonction de la puissance d'excitation ajustés à une courbe expérimentale de PL pour le modèle Auger (a) et pour le modèle *bandfilling* (b). $G = 0,978$ pour le modèle Auger et $G = 0,988$ pour le modèle *bandfilling*. Les coefficients utilisés pour les modélisations sont présentés au tableau 4.1. Les résultats expérimentaux ont été obtenus dans une atmosphère de vide à 250 K et la longueur d'onde d'excitation est de 532 nm.

présentés à la figure 4.17. Pour le modèle Auger, $G = 0,988$, et $G = 0,978$ pour le modèle *bandfilling*. L'excitation est un pulse gaussien ayant comme puissance de crête $7,5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, et d'une largeur à mi-hauteur temporelle de 50 ps.

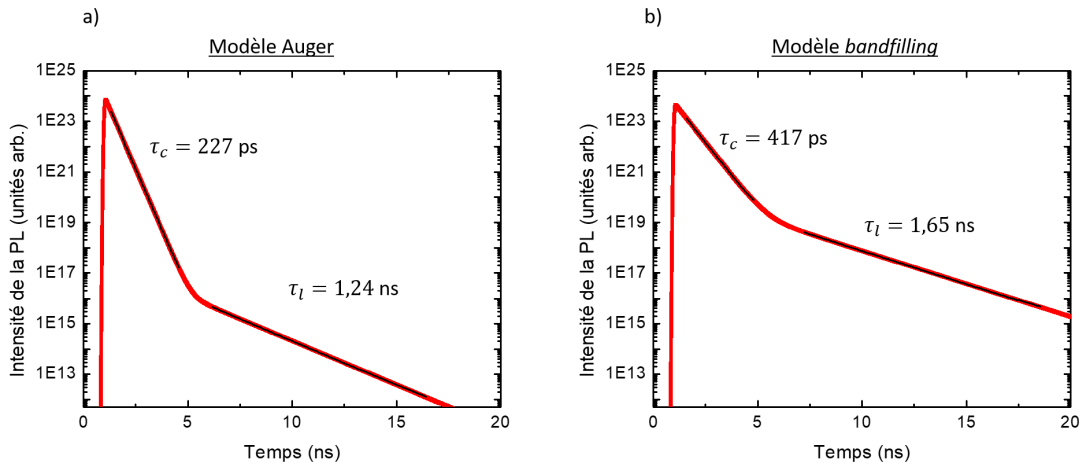


Figure 4.17 a) Dépendance temporelle de l'intensité de la PL pour le modèle Auger avec les coefficients du tableau 4.1 et pour $G = 0,978$. b) Dépendance temporelle de l'intensité de la PL pour le modèle *bandfilling* avec les coefficients du tableau 4.1 et pour $G = 0,988$.

Pour les deux modèles, une dépendance bi-exponentielle est observée, marquée par la va-

riation de la pente sur une échelle logarithmique. Les temps de vie sont de $\tau_c = 227$ ps et $\tau_l = 1,24$ ns pour le modèle Auger et de $\tau_c = 417$ ps et $\tau_l = 1,65$ ns pour le modèle *bandfilling*. Ces temps de vie sont similaires aux mesures de temps de vie pour le cristal de GaSe à cette puissance (vor figure 4.6).

En augmentant le rapport α_m/X , ce qui correspond au coefficient de piégeage des électrons au point M de la LCB par rapport au transfert de ces électrons au point Γ de la LCB, la valeur S de la relation $I_{PL} = P_{exc}^S$ diminue pour les deux modèles. Ce résultat s'aligne bien avec les résultats de dépendance en puissance pour lequel S est surquadratique pour le cristal et surlinéaire pour les flocons. Effectivement, une diminution de l'épaisseur implique un piégeage plus rapide des porteurs de charges dû au centre de recombinaison en surface du GaSe. Dans ce sens, une augmentation de α_m/X diminuerait l'exposant S , tendance qui est observée pour ces modélisations. Ceci explique également pourquoi le coefficient S est légèrement plus bas lorsque la longueur d'onde de la source d'excitation est plus basse (405 nm par rapport à 532 nm). Le matériau ayant une plus forte absorption à 405 nm, les porteurs de charges sont plus concentrés en surface par rapport à une excitation à 532 nm.

Ceci suggère également que la transition d'un régime d'exposant S surquadratique à un régime surlinéaire observé pour les cristaux de GaSe à partir d'une certaine puissance d'excitation implique un remplissage des états disponibles dans les niveaux de pièges. Effectivement, d'après les modèles de recombinaison de la figure 4.14, un remplissage des états de défauts implique une diminution S jusqu'à une valeur de $S = 1$, pour lequel il n'y a aucune perte de charge. Un remplissage partiel des états libres des niveaux de pièges impliquent une diminution des coefficients α_Γ , α_M et de α_p par rapport au coefficient radiatif β , ce qui a effet de diminuer l'exposant S .

Tableau 4.1 Taux de transferts des porteurs de charges pour les différents modèles

Modèle de transfert Auger	$\gamma = 4 \times 10^9$	s^{-1}
	$\kappa = 5 \times 10^{-25}$	cm^6/s
	$\beta = 2 \times 10^{-8}$	cm^3/s
	$\alpha_\Gamma = 2 \times 10^8$	s^{-1}
	$\alpha_M = 2 \times 10^8$	s^{-1}
	$\alpha_p = 2 \times 10^8$	s^{-1}
Modèle de transfert <i>bandfilling</i>	$\gamma = 2 \times 10^9$	s^{-1}
	$\kappa = 1 \times 10^{-9}$	cm^3/s
	$\beta = 2 \times 10^{-8}$	cm^3/s
	$\alpha_\Gamma = 2 \times 10^8$	s^{-1}
	$\alpha_M = 2 \times 10^8$	s^{-1}
	$\alpha_p = 2 \times 10^8$	s^{-1}

En conclusion, deux modèles de recombinaison différents basés sur la structure électronique du GaSe sont présentés. Ces modèles sont des pistes de solutions qui tentent d'expliquer la dépendance surquadratique de la PL de GaSe à basse puissance d'excitation. Pour ces deux modèles, la présence de défauts est essentielle, ainsi qu'un pompage d'électrons principalement au point M de la bande de conduction. La grande influence des niveaux de défauts dans les modèles explique pourquoi l'exposant S devient surlinéaire pour des flocons, pour lesquelles la recombinaison radiative se fait plus rapidement. Il en est de même pour de grandes puissances d'excitation, où le transfert de porteurs de charges aux niveaux de défauts est moindre. Les mesures de temps de vie modélisés impliquent qu'il est possible en changeant quelque peu les coefficients de retrouver les temps de vie mesurés pour le cristal, ce qui confirme que ces deux modèles, basés sur un transfert d'électrons entre les deux minimums de la LCB, sont potentiellement exacts.

CHAPITRE 5 AMPLIFICATION DE LUMINESCENCE

Ce chapitre est consacré aux aspects reliés à l'amplification du signal de photoluminescence par les cavités plasmoniques. Des simulations par éléments finis ont permis de déterminer l'effet des paramètres géométriques sur la longueur d'onde de résonance des modes plasmoniques et sur la valeur du facteur d'amplification à la résonance pour le système NCOM (nanocube sur un miroir). Les paramètres qui ont été étudiés sont la largeur de la cavité (ou du nanocube), la largeur de l'interstice et l'indice de réfraction dans la cavité dans l'objectif de pouvoir accorder la longueur d'onde de résonance à l'émission d'un émetteur dans cette cavité. Une amplification à la résonance du mode plasmonique fondamental est maximale lorsque l'indice du milieu est petit, la largeur de l'interstice est petite, lorsque la taille du cube est grande et lorsque le dipôle émetteur est vis-à-vis le coin du cube. Le couplage des cavités plasmoniques à des flocons de GaSe a été réalisé. Elles sont formées d'une couche d'or de $e_{Au} \approx 75$ nm d'épaisseur et de nanocube de $d_{Ag} = 75 \pm 10$ nm de largeur. Un facteur d'amplification maximal de $EF_{max} = 7,4 \pm 0,2$ a été mesuré. En premier lieu, les résultats de simulations par éléments finis sont présentés. Ensuite, il sera question des mesures expérimentales qui ont été réalisées.

5.1 Simulations par éléments finis

La cavité plasmonique étudiée dans le cadre des simulations est constituée d'une couche d'or de 50 nm sur un substrat de SiO_2 sur laquelle un mince (2-20 nm) échantillon de matériau 2D est déposé. Des nanocubes d'argent sont ensuite déposés sur l'échantillon. Une schématisation du système se retrouve à la figure 5.1. Il est possible de choisir le matériau 2D voulu dans la cavité en changeant l'indice de réfraction du matériau, l'orientation du dipôle émetteur et la longueur d'onde d'émission. Dans les simulations, cet indice de réfraction prends des valeurs de $n_{2D} = 1$ (vide) à $n_{2D} = 2,859$ (indice de réfraction du GaSe selon l'axe cristallographique c à $\lambda = 800$ nm) [67].

Les simulations ont été complétées sur *Comsol Multiphysics*, un logiciel d'éléments finis commercial. Ce logiciel a permis de faire le design géométrique de la cavité, de définir les conditions frontières et de construire le maillage de calcul, le tout dans une interface graphique simple. Le module de propagation d'onde optique de ce logiciel permet de déterminer la solution à des problèmes de propagation d'ondes électromagnétiques dans le régime du visible et de l'infrarouge.

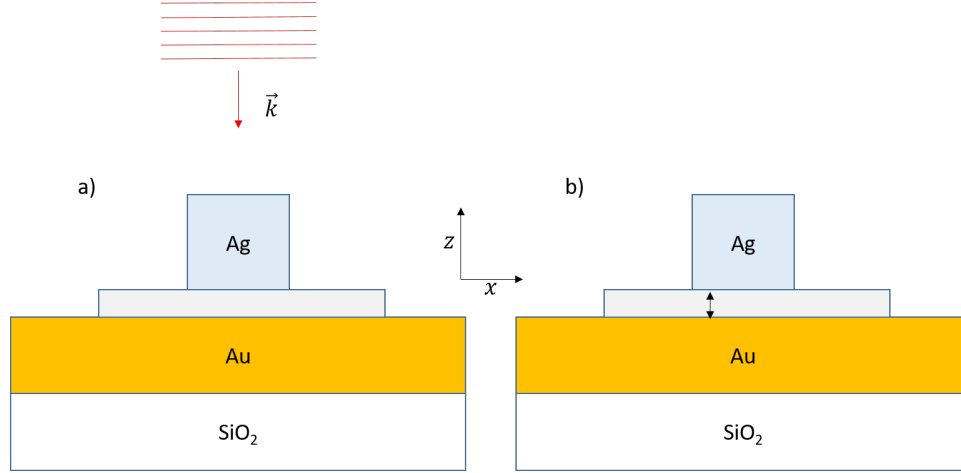


Figure 5.1 Schématisation de la cavité plasmonique étudiée par simulations d'éléments finis. a) Simulation du comportement de la cavité excitée par une onde plane. b) Simulation de l'amplification du signal émis par un dipôle électrique dans la cavité.

Comsol détermine la solution pour le champ électrique \mathbf{E} à partir de l'équation d'onde $\nabla \times \frac{1}{\mu_r}(\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2(\epsilon_r - \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0})\mathbf{E} = 0$. Dans cette équation, μ_r et ϵ_r sont respectivement la perméabilité relative et la permittivité relative du matériau, k_0 est le vecteur d'onde dans le vide, σ est la conductivité du matériau et ω est la fréquence angulaire. \mathbf{E} est déterminé à partir du type d'excitation dans le modèle (dipôle électrique, onde plane, etc.), des matériaux dans celui-ci (indice de réfraction et coefficient d'extinction), des conditions frontières du domaine de simulation (couche absorbante parfaitement adaptée (PML ou *perfectly matched layer*), périodique, etc.) et des conditions initiales. Connaissant la valeur de \mathbf{E} à chaque noeud de la maille, il est possible de déterminer plusieurs paramètres, tels que la puissance, l'énergie dissipée, la réflectivité d'une surface, etc.

Tel qu'illustré à la figure 5.1, deux cas d'excitation différents sont étudiés :

1. Une onde plane incidente sur la cavité.
2. Un dipôle émetteur dans la cavité.

Ces deux différents cas seront traités dans les sous-sections qui suivent.

5.1.1 Ondes planes incidentes sur une cavité plasmonique

Pour déterminer la position des modes des cavités plasmoniques, la section efficace d'absorption (équation 5.1) et la section efficace de diffusion (équation 5.2) sont déterminées. Ces deux sections efficaces permettent de déterminer la section efficace d'extinction selon l'équation $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$. Dans ces équations, I_0 correspond à l'intensité de l'onde incidente

(W/m²), Q correspond à la densité de puissance dissipée dans le nanocube d'argent et la couche d'or, et \mathbf{S}_{sc} correspond à la puissance diffusée par le nanocube (sous forme de vecteur de poynting). Le maximum de cette section efficace permet de déterminer la longueur d'onde de résonance des modes de la cavité plasmonique où l'énergie incidente de l'onde plane est soit absorbé par les plasmons de surface et perdu sous forme de chaleur ou elle est diffusé par le nanocube et la cavité.

$$\sigma_{abs} = \frac{1}{I_0} \iiint Q dV \quad (5.1)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{1}{I_0} \iint (\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}_{sc}) dS \quad (5.2)$$

La figure 5.2 présente la section efficace de diffusion, d'absorption et d'extinction pour une cavité ayant une largeur d'interstice de $g = 10$ nm et un nanocube de $d_{Ag} = 75$ nm. L'onde plane incidente est normale au substrat et l'indice de réfraction du milieu entre le nanocube et la couche d'or est de $n_{2D} = 1$. Tel qu'illustré, sur la plage de longueur d'onde de 400-700 nm, deux modes sont présents, définis par un maximum de la section efficace d'extinction. Un de ceux-ci se trouve à 450 nm et il est marqué par une grande section efficace d'absorption et l'autre est centré à 590 nm et il est marqué par une grande section efficace de diffusion. Le mode à 590 nm est le mode fondamental de la cavité tandis que celui à 450 nm est le mode de 2e ordre de la cavité. Le champ électrique E_z pour ces deux résonances est également présenté à la figure 5.2.

La longueur d'onde de résonance des modes en fonction de la largeur du nanocube et en fonction de la largeur de l'interstice est présentée à la figure 5.3. La longueur d'onde des deux modes augmente en fonction de la largeur du nanocube. La taille du nanocube délimitant la taille de la cavité, une augmentation de celle-ci a pour effet d'augmenter la longueur d'onde de résonance. De plus, une augmentation linéaire en fonction de la taille du nanocube s'accorde bien avec les résultats présentés à la section 3.

La longueur d'onde de résonance des modes en fonction de la largeur d'interstice est également présentée à la figure 5.3 pour les mêmes paramètres géométriques. Une réduction de la largeur de l'interstice augmente l'indice de réfraction effectif de la cavité qui est relié à la longueur d'onde de résonance du mode fondamental par la relation $\lambda_{res,1} \approx 2d_{Ag}n_{eff}$ (voir section 3). La figure 5.3 démontre clairement une augmentation de la longueur d'onde de résonance lorsque l'interstice diminue pour le mode fondamental. Toutefois, ce n'est pas le cas pour le mode de 2e ordre dont la position est beaucoup moins sensible à la largeur de l'interstice.

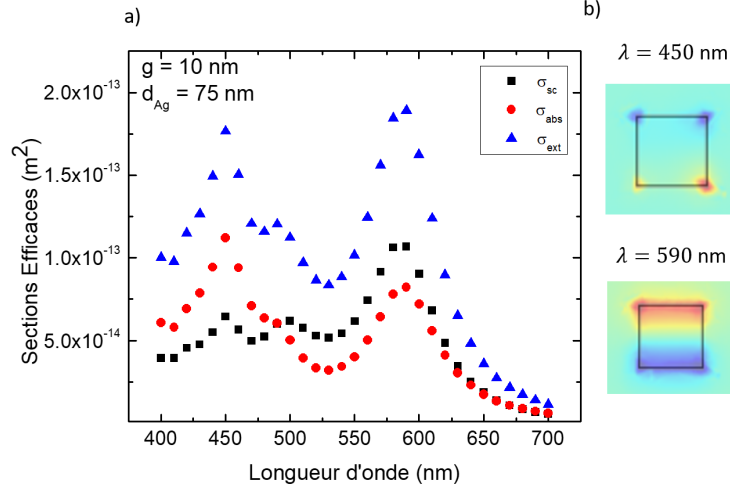


Figure 5.2 a) Section efficace de diffusion, d'absorption et d'extinction du système de nanoantenne en fonction de la longueur d'onde de l'onde plane incidente. La taille du nanocube est de 75 nm, la largeur de l'interstice est de 10 nm et l'indice de réfraction du milieu dans l'interstice est de $n_{2D} = 1$. L'onde plane incidente est normale au substrat. b) Champ E_z dans la cavité aux deux résonances ($\lambda = 450$ nm et $\lambda = 590$ nm).

La figure 5.4 présente la valeur maximale de σ_{ext} en fonction des paramètres géométriques du système NCOM, soit la largeur du nanocube et la largeur de l'interstice entre la couche d'or et le cube. Tel qu'illustré, la section efficace d'extinction augmente en fonction de la taille du cube, pour les deux modes du visible. En effet, une augmentation de la taille du cube augmente la section efficace de diffusion et d'absorption de l'onde incidente due à sa plus grande surface. En outre, la figure 5.4 démontre une augmentation de la section efficace d'extinction σ_{ext} en fonction de la largeur de l'interstice pour le mode de 2e ordre. Effectivement, une plus grande section efficace d'absorption σ_{abs} , section efficace dominante pour le mode de 2e ordre, en fonction de la largeur de l'interstice est responsable de cette augmentation. Ceci n'est pas le cas pour le mode fondamental.

5.1.2 Dipôle émetteur dans une cavité plasmonique

Les simulations précédentes ont permis de déterminer la longueur d'onde de résonance en fonction de quelques paramètres géométriques. Toutefois, ils ne permettent pas de déterminer l'amplification de l'émission d'un dipôle, sujet central à ce projet. Un dipôle émetteur est donc placé dans l'interstice entre le nanocube et la couche d'or (voir figure 5.1 b). Par la suite, le flux de puissance quittant le domaine de simulation P_r ainsi que la puissance perdue sous forme de chaleur dans le domaine P_{nr} est calculé. L'efficacité quantique, QE , le facteur de Purcell, FP , et le facteur d'amplification, EF , sont déterminées selon les équations $QE = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}}$,

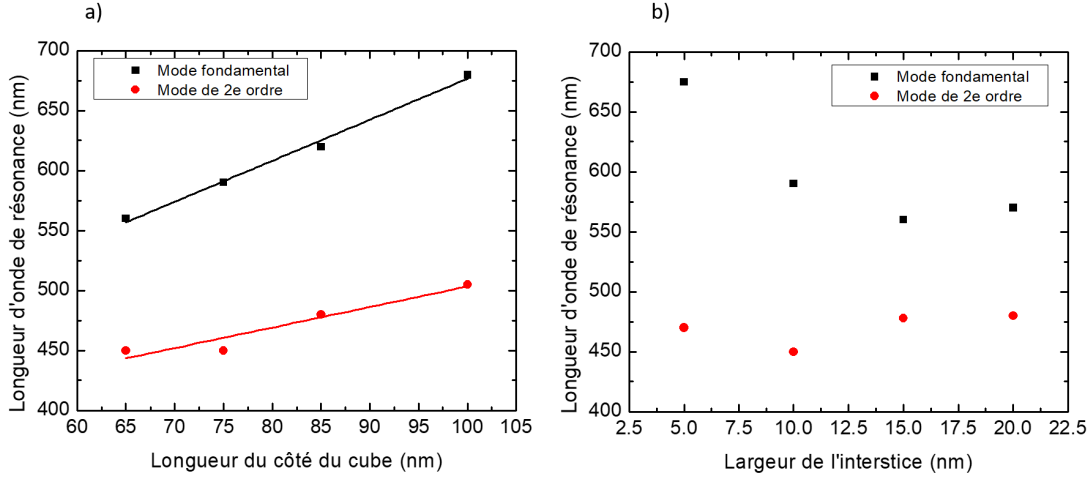


Figure 5.3 a) Dépendance de la longueur d'onde de résonance du mode fondamental et du mode de 2e ordre de la cavité en fonction de la taille du nanocube. La largeur de l'interstice est de $g = 10$ nm et le milieu dans l'interstice a un indice de réfraction de $n_{2D} = 1$. b) Dépendance de la position des modes en fonction de la largeur de l'interstice. Le milieu de l'interstice a un indice de réfraction de $n_{2D} = 1$ et la taille du nanocube est de $d_{Ag} = 75$ nm. Pour les deux graphiques, l'onde plane incidente est normale à la surface.

$FP = \frac{P_r + P_{nr}}{P_{dip0}}$ et $EF = QE \times FP$ respectivement. Dans ces équations, P_{dip0} correspond à la puissance totale émise par le même dipôle placé dans un milieu homogène sans cavité plasmonique.

Un exemple de résultats de simulation pour QE , FP et EF est présenté à la figure 5.5. Ces résultats sont obtenus pour une taille de nanocube de $d_{Ag} = 75$ nm, une largeur d'interstice de $g = 10$ nm et un indice de réfraction dans l'interstice de $n_{2D} = 1$. La position du dipôle dans l'interstice est de $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$, soit entre le centre et le coin du cube à une hauteur médiane (l'origine est au centre du nanocube, à l'interface du substrat d'or et du matériau 2D). Cette position est choisie afin d'avoir un grand facteur de Purcell tout en évitant des problèmes numériques liés à de grandes valeurs du champ électrique \mathbf{E} au coin du cube (instabilité numérique due à de grands \mathbf{E} sur de petites dimensions). Tel qu'illustré, le QE de la cavité est très petit à de basses longueurs d'onde et il augmente jusqu'à une valeur de $QE \approx 0,4$ à de plus hautes longueurs d'onde, grâce à une moins bonne absorption de l'or et de l'argent à de hautes longueurs d'onde. Le graphique du facteur de Purcell FP démontre clairement deux résonances, correspondants aux modes de la cavité. Ces deux modes sont les mêmes que ceux présentés à la figure 5.2. Le facteur d'amplification EF est également présenté, où il est clair que seulement une résonance dans le visible est présente. Ceci est dû à la très basse efficacité quantique à de courtes longueurs d'onde qui rend l'amplification du

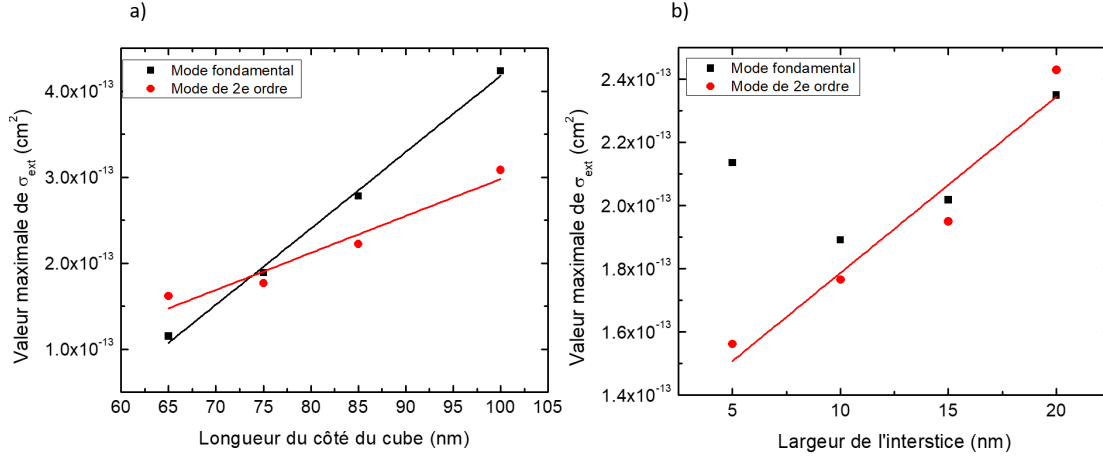


Figure 5.4 a) Dépendance de la section efficace d'extinction maximale correspondant au mode fondamental et au mode de 2e ordre en fonction de la taille du nanocube. La largeur de l'interstice est de $g = 10$ nm et l'indice de réfraction dans la cavité est de $n_{2D} = 1$. b) Dépendance de $\sigma_{ext,max}$ en fonction de la largeur de l'interstice. La largeur du nanocube est fixé à $d_{Ag} = 75$ nm et le milieu dans la cavité a un indice de réfraction de $n_{2D} = 1$.

mode de 2e ordre très faible. Pour ces paramètres géométriques, l'amplification maximale se produit à une longueur d'onde de $\lambda_{res} = 620$ nm et elle est de $EF_{max} = 632$. Ceci implique que l'émission d'un dipôle émettant à 620 nm, à cette position dans la cavité est amplifié d'un facteur de 632 par rapport au même dipôle hors de la cavité dans un milieu homogène.

Le facteur d'amplification EF étant le facteur à maximiser, il est intéressant de déterminer comment ce facteur varie selon les paramètres géométriques de la cavité. La figure 5.6 présente la valeur maximale de EF ainsi que la position du maximum en fonction de la largeur du nanocube. Les simulations ont été effectuées pour des tailles de nanocubes de 65 nm à 85 nm. Pour ces résultats, le dipôle est placé à la position $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$, la largeur de l'interstice est fixée à $g = 10$ nm et le milieu de l'interstice a un indice de $n_{2D} = 1,36$. L'indice de 1,36 a été choisi, car il s'agit de l'indice de réfraction moyen (dans le visible) du LiF, un matériau isolant idéal comme couche d'espacement dû à sa transparence et son faible indice de réfraction.

Une dépendance linéaire entre la taille du nanocube et la position de la résonance est claire, ce qui s'aligne très bien avec les résultats de la figure 5.3 et les résultats de la section 3. En outre, EF_{max} augmente en fonction de la largeur du nanocube. En effet, ceci est marqué par une augmentation simultanée de QE et de FP à la longueur d'onde de résonance dû à une surface de diffusion de la lumière plus grande.

Une étude sur la position et la valeur de EF_{max} a également été complétée en fonction de

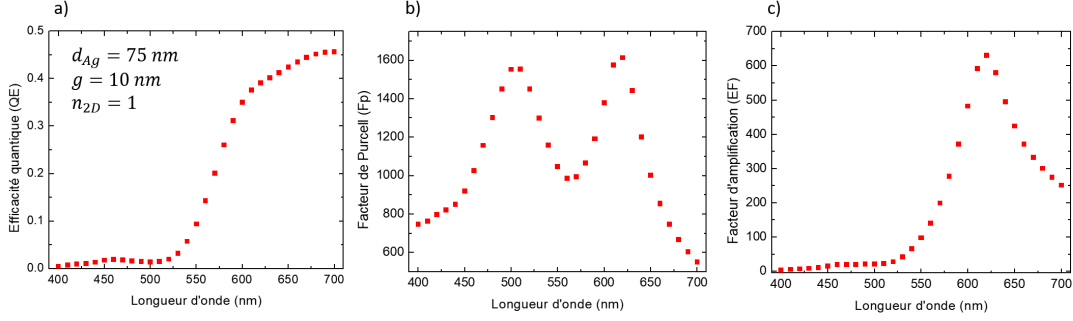


Figure 5.5 a) QE , b) FP , et c) EF en fonction de la longueur d'onde d'émission d'un dipôle dans l'interstice de la cavité. La largeur de l'interstice est de $g = 10 \text{ nm}$, la taille du nanocube est de $d_{Ag} = 75 \text{ nm}$ est l'indice du milieu dans l'interstice est de $n_{2D} = 1$. Le dipôle est à une hauteur médiane, entre le coin et le centre du cube $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$.

l'indice de réfraction du milieu dans l'interstice. Les résultats de celle-ci sont présentés à la figure 5.7. La taille du nanocube est fixée à $d_{Ag} = 75 \text{ nm}$ et la taille de l'interstice est de $g = 10 \text{ nm}$. Le dipôle est à la position $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$. La position de EF_{max} augmente de façon linéaire en fonction de l'indice de réfraction. Effectivement, augmenter l'indice de réfraction a pour effet d'augmenter la taille effective de la cavité, tel que vu plutôt. De plus, la valeur maximale de EF diminue grandement en fonction de l'indice de réfraction dans la cavité, allant de $EF_{max} = 632$ pour un indice $n_{cav} = 1$ à $EF_{max} = 33,5$ pour un indice de $n_{cav} = 2,859$. Ceci est dû à une très grande diminution de QE en fonction de l'indice de réfraction, dû à un couplage plus difficile entre l'indice de réfraction effectif du mode et l'indice de réfraction du milieu où la radiation se propage.

Finalement, des simulations ont été complétées pour déterminer l'effet de la taille de l'interstice entre le nanocube et la couche d'or sur la résonance. Les résultats sont présentés à la figure 5.8. Ils sont obtenus pour une taille de cube $d_{Ag} = 75 \text{ nm}$, un indice de réfraction $n_{cav} = 1,36$ et une position de dipôle de $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$. Tel qu'illustré, la longueur d'onde de résonance augmente lorsque la largeur de l'interstice diminue. Ceci s'explique par le fait que l'indice de réfraction effectif augmente avec la largeur de l'interstice, ce qui fait augmenter la position de la résonance (voir section 3). La longueur d'onde de résonance augmente selon n_{eff} lorsque la largeur de l'interstice diminue, telle que prédite par la théorie [60]. De plus, la valeur maximale de EF augmente rapidement lorsque la largeur de l'interstice diminue en dépit de l'effet de *quenching* qui diminue QE en raison de la proximité des plans métalliques au dipôle. Effectivement, le facteur de Purcell augmente rapidement lorsque la taille de l'interstice diminue grâce à un plus fort couplage entre l'émetteur et la cavité.

La position du dipôle dans l'interstice influence également l'amplification du signal, car c'est

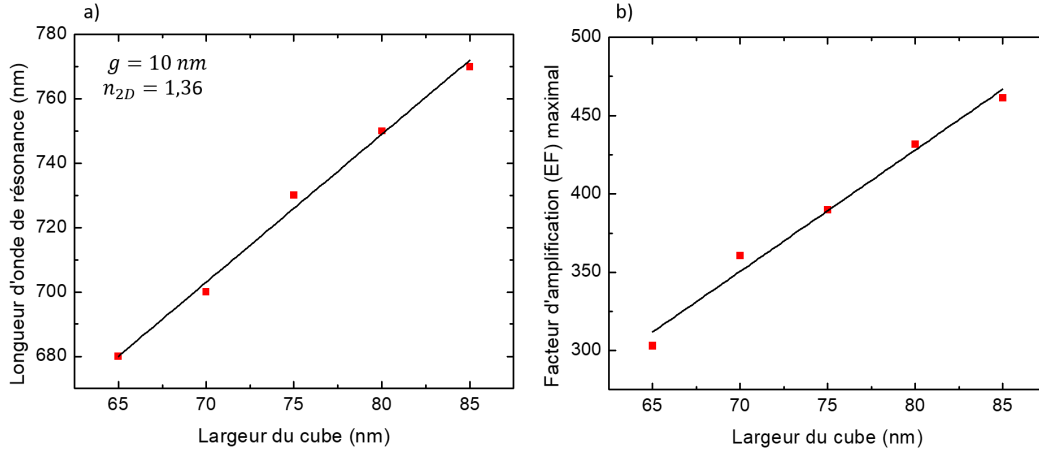


Figure 5.6 Variation de la position du maximum de EF (a) et de la valeur maximale de EF (b) en fonction de la largeur du nanocube. La largeur de l'interstice est de $g = 10$ nm et l'indice de réfraction du milieu de l'interstice est de $n_{2D} = 1,36$. Le dipôle est à une position $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$.

elle qui détermine le champ électrique E_z dans la cavité pour les modes de résonances. Par exemple, le mode fondamental pour deux positions de dipôle différentes est présenté à la figure 5.9. Le mode pour les deux positions est dipolaire. Toutefois, tout dépendant de sa position sous le nanocube, le champ électrique dipolaire peut être selon la diagonale du cube ou selon le côté du cube. Pour les mêmes paramètres géométriques, la valeur de EF_{max} est de $EF_{max} = 516$ pour un dipôle selon le côté du cube et elle est de $EF_{max} = 1136$ pour un dipôle placé selon le coin du nanocube, environ deux fois plus grand. Ce résultat s'aligne bien avec les résultats présentés à la section 3, pour lequel le maximum du facteur de Purcell est vis-à-vis le coin du nanocube.

À des largeurs d'interstices très petites (< 5 nm), des modes d'ordres supérieurs deviennent visibles et sont amplifiés par le système. Ces modes sont présentés à la figure 5.10 pour un dipôle positionné au centre de la cavité plasmonique $(0; 0; g/2)$. Pour cette position de dipôle, le mode fondamental n'est pas visible, car il y a un zéro du champ électrique E_z à cette position. Le résultat présenté est obtenu pour une taille de cube de $d_{Ag} = 75$ nm, un indice de réfraction dans la cavité de $n_{cav} = 1,36$ et une largeur d'interstice de $g = 2$ nm. Tel qu'illustré, le mode de résonance ne prend pas la forme d'un simple dipôle, mais possède plutôt un extremum au centre de la cavité, ainsi qu'un extremum vis-à-vis chaque coin du cube. Il est à noter que des modes d'ordre supérieur deviennent visibles pour plusieurs positions de dipôle différentes. Tous les modes supérieurs observés ont des fréquences plus élevées que le mode fondamental.

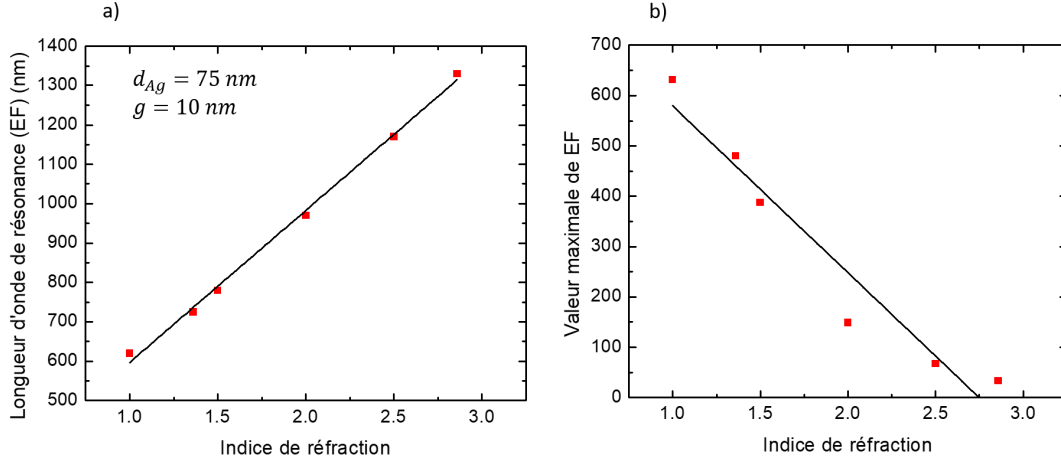


Figure 5.7 Position du maximum de EF (a) et valeur maximale de EF (b) en fonction de l'indice de réfraction du milieu dans l'interstice. Les simulations ont été effectuées avec une taille de cube de $d_{Ag} = 75 \text{ nm}$ et une largeur d'interstice de $g = 10 \text{ nm}$. La position du dipôle est à $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$.

Outre l'amplification due au couplage entre l'émetteur et la cavité, une redirection de l'émission est observée dû à la géométrie du système NCOM qui agit comme antenne optique. La figure 5.11 présente les résultats de la norme du champ électrique loin de l'émetteur (*far field*) pour un dipôle selon z (90°) dans un milieu homogène d'air, un dipôle dans une mince couche de LiF ($n_{2D} = 1,36$) de 10 nm d'épaisseur sur un substrat de SiO_2 , un dipôle dans la même couche sur une couche d'or de 50 nm et le même dipôle dans la géométrie NCOM. Ces valeurs sont obtenues à l'aide de la formule Stratton-Chu [68]. Pour toutes ces figures, le dipôle est placé à la position $(-d_{Ag}/2; -d_{Ag}/2, g/2)$, soit vis-à-vis le coin du cube (lorsqu'il est présent), à une orientation selon z (hors du plan), et l'émission est à 730 nm, c'est-à-dire à la résonance. Le plan où le champ électrique est présenté est le plan $\vec{n} = (1; 1; 0)$ et l'axe z est à 90° sur les figures. Dans cette figure, les lignes pointillées délimitent la collection obtenue à l'aide d'un objectif ayant une ouverture numérique de 0,75.

Comme c'est illustré, l'émission du dipôle dans l'air possède deux lobes ayant des maximums à 0° et à 180° . Effectivement, le patron de radiation pour cette situation est en forme de tore, ce qui est représenté par deux lobes dans un plan 2D. L'ajout d'un substrat de SiO_2 et du matériau LiF affecte grandement la radiation du dipôle. En effet, étant donné que les indices de réfraction du LiF et du SiO_2 sont similaires (dans les simulations, $n_{LiF} = 1,36$ et $n_{SiO_2} = 1,46$) il y a meilleur couplage de la radiation dans le substrat de SiO_2 que dans l'air. L'ajout de la couche d'or de $e_{Au} = 50 \text{ nm}$ d'épaisseur ajoute une couche réfléchissante, ce qui concentre la radiation dans l'air. Tel qu'illustré, le système NCOM agit comme antenne pour

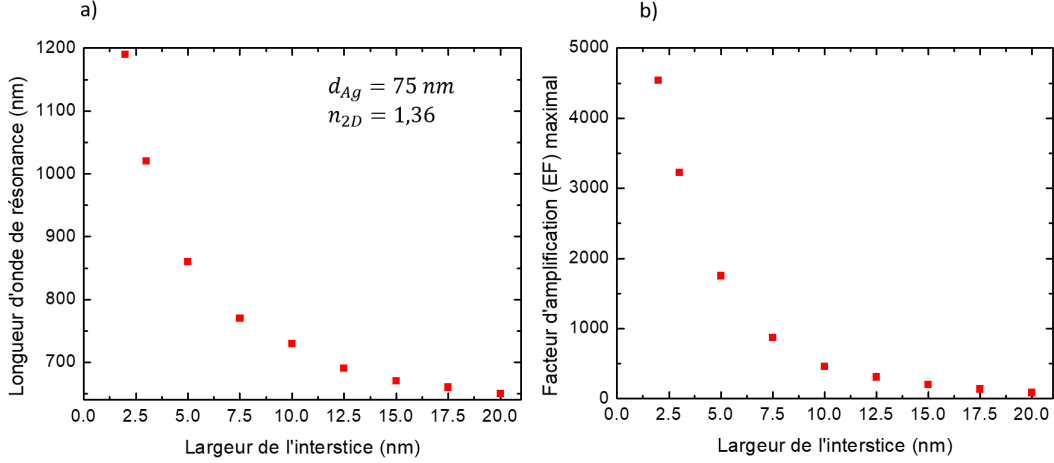


Figure 5.8 Effet de la largeur de l'interstice g sur la position (a) et la valeur (b) de EF_{max} . La largeur du nanocube est de $d_{Ag} = 75$ nm et l'indice du milieu dans la cavité est de $n_{cav} = 1.36$. Le dipôle est placé à la position $(-d_{Ag}/4; -d_{Ag}/4; g/2)$.

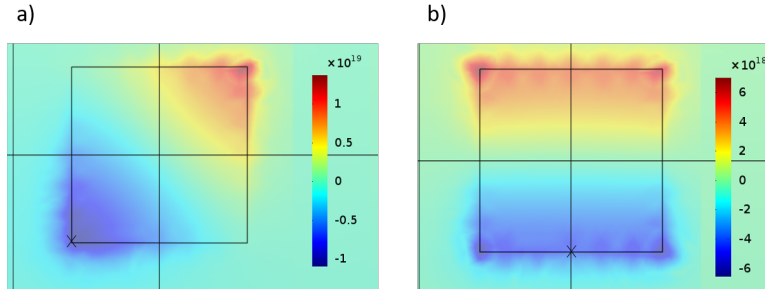


Figure 5.9 Champ E_z dans l'interstice pour un dipôle placé vis-à-vis le coin du nanocube à la position $(-d_{Ag}/2; -d_{Ag}/2; g/2)$ (a) et pour un dipôle placé sur le bord de la cavité, entre deux coins $(0; -d_{Ag}/2; g/2)$ (b). Le \times représente la position du dipôle.

le dipôle selon z , et la radiation est presque en totalité dans le cône formé d'un angle de $48,6^\circ$. La proportion de radiation dans le cône formé d'une ouverture numérique de $NA = 0,75$ sont respectivement de 7,6%, 3,1%, 7,7% et de 39% pour les cas a), b) c) et d) de la figure 5.11, confirmant la plus grande collection de lumière due à l'antenne nanoplasmonique. Une anisotropie dans le patron de radiation est observée pour l'antenne (voir figure 5.12). Le patron de radiation est différent pour l'axe perpendiculaire à l'axe présenté ci-dessus (voir figure 5.11), tel qu'illustré par l'image vue du dessus du substrat de la norme du champ électrique et du plan formé par la normale $\vec{n} = (1, -1, 0)$. Cette anisotropie est due à la position du dipôle, qui est vis-à-vis le coin du nanocube. La présence de deux lobes de radiation à l'extérieur du cône de radiation explique pourquoi la proportion de radiation

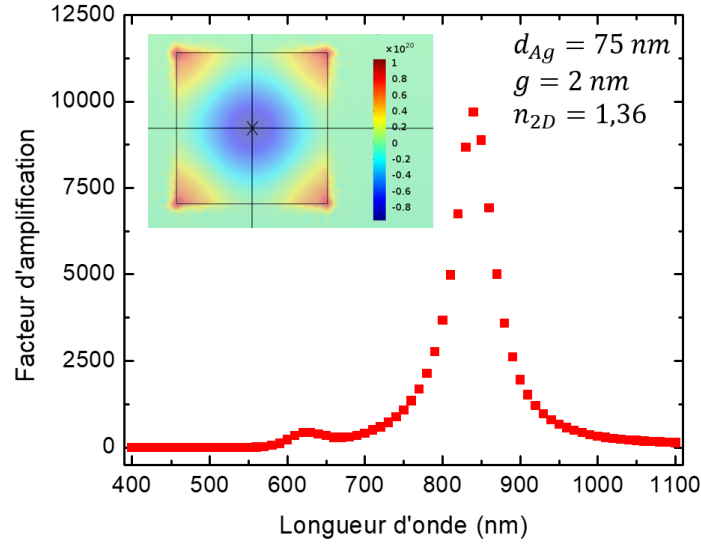


Figure 5.10 Le facteur d'amplification EF en fonction de la longueur d'onde d'émission du dipôle placé au centre de la cavité $(0; 0; g/2)$. La taille du cube est de $d_{Ag} = 75 \text{ nm}$, la largeur de l'interstice est de $g = 2 \text{ nm}$ et l'indice dans la cavité est de $n_{2D} = 1,36$. Le champ E_z dans l'interstice à la résonance ($\lambda_{res} = 840 \text{ nm}$) est également présenté. Le \times représente la position du dipôle.

dans un cône formé d'un angle $\theta = 48,6^\circ$ n'est que de 39%. Une redirection de la PL d'un dipôle dans le système NCOM est tout de même observée.

En somme, les simulations par éléments finis ont permis de déterminer la dépendance des modes de résonance de la cavité plasmonique en fonction de plusieurs paramètres géométriques tels que la taille du nanocube, la largeur de l'interstice et l'indice de réfraction du milieu dans la cavité. Effectivement, il a été démontré que la longueur d'onde de résonance fondamentale augmente en fonction de la taille du cube, diminue lorsque la largeur de l'interstice augmente et augmente en fonction de l'indice de réfraction dans la cavité. De plus, la valeur maximale de EF augmente en fonction de la largeur du nanocube, diminue en fonction de la largeur de l'interstice et diminue en fonction de l'indice n_{cav} . En outre, l'apparition de modes supplémentaires a été observée pour de largeurs d'interstice très étroites et la redirection de la radiation émise dans un lobe normal à la surface du substrat a été observé. Ces résultats sont très pertinents afin de déterminer théoriquement l'amplification prévue d'une cavité ou encore de faire le design d'une cavité afin d'amplifier le signal à une longueur d'onde particulière.

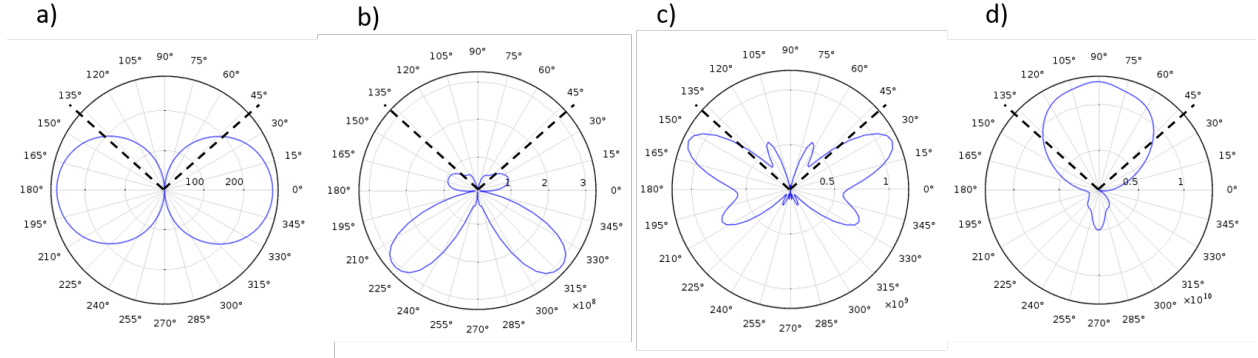


Figure 5.11 Norme du champ électrique loin de l'émetteur en fonction de l'angle dans le plan formé par la normale $\vec{n} = (1; 1; 0)$. a) Dipôle dans un milieu homogène d'air. b) Dipôle dans une couche d'un matériau de $n_{2D} = 1.36$ de $g = 10$ nm d'épaisseur sur un substrat de SiO_2 . c) Une couche d'or de $e_{Au} = 50$ nm est ajoutée sous la couche de LiF. d) Un nanocube d'argent de $d_{Ag} = 75$ nm est ajouté au-dessus de l'émetteur. Pour tous les cas, le dipôle est placé à la position $(-d_{Ag}/2; -d_{Ag}/2, g/2)$ et l'émission est à 730 nm, soit à la résonance plasmonique fondamentale dans le système NCOM. Le cône formé des lignes pointillées délimite la collection obtenue avec un objectif ayant une ouverture numérique de $NA = 0,75$.

5.2 Mesures expérimentales

Cette section présente les mesures de PL sur les cavités plasmoniques. La fabrication de ces cavités va comme suit :

1. Une couche d'or est évaporée sur des substrats de quartz. L'épaisseur de ces couches d'or est d'environ $e_{Au} \approx 75$ nm pour tous les échantillons.
2. Des flocons de GaSe sont exfoliés sur le substrat d'or à l'aide d'étampes de PDMS.
3. Des nanocubes d'argent sont déposés par enduction centrifuge (*spin coating*). Les nanocubes d'argent, synthétiser par *nanoComposix*, ont une largeur de $d_{Ag} = 75 \pm 10$ nm.

L'utilisation du LiF comme couche d'espacement dans la cavité a été écartée est attribuable au fait que la PL du GaSe augmente en énergie lorsque sa taille réduit. Il est donc très difficile de faire un bon couplage entre le mode de résonance de la cavité et la PL du GaSe en utilisant de faibles dimensions du GaSe et le LiF comme couche d'espacement.

Une image d'illumination en champ sombre d'un échantillon de nanocavités plasmoniques est présentée à la figure 5.13. Cette illumination est obtenue en utilisant une source blanche fibrée et en illuminant l'échantillon à un angle rasant de façon à être au-dessus de l'ouverture

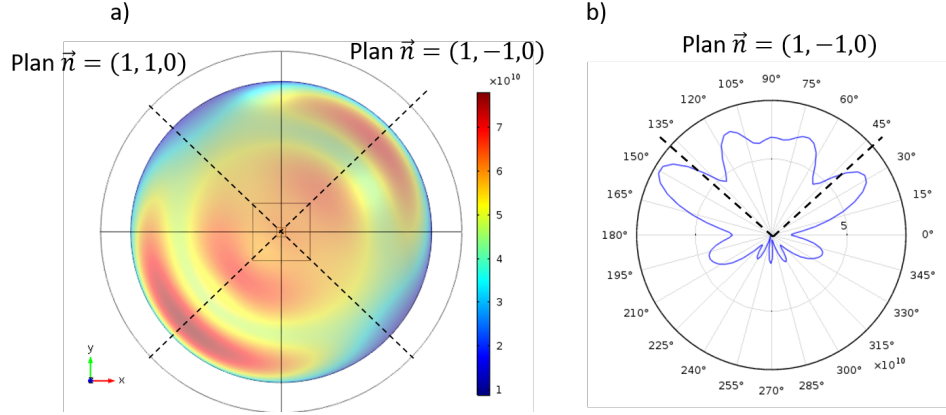


Figure 5.12 Le champ électrique loin du substrat pour une antenne nanoplasmonique formée d'un cube de $d_{Ag} = 75$ nm, d'une largeur d'interstice de $g = 10$ nm et d'un indice de réfraction dans la cavité de $n_{2D} = 1,36$. La position du dipôle est de $(-d_{Ag}/2; -d_{Ag}/2; 0)$ a) Vue du haut de la norme du champ électrique. Les plans $\vec{n} = (1, 1, 0)$ et $\vec{n} = (1, -1, 0)$ sont illustrés. b) La norme du champ électrique dans le plan $\vec{n} = (1, -1, 0)$. Les lignes pointillées correspondent au cône de radiation capté par un objectif ayant une ouverture numérique de $NA = 0,75$.

numérique de l'objectif. Plusieurs motifs sont visibles sur l'image d'illumination en champ sombre. Les cavités potentielles sont en premier lieu ciblées comme étant de points ponctuels de diffusion, de façon à mesurer le signal provenant d'un seul nanocube et non d'une agglomération. Une agglomération de nanocubes ont un signal en diffusion beaucoup plus intense. En outre, des flocons épais sont visibles sur l'image dû à l'accumulation de cubes sur leurs côtés.

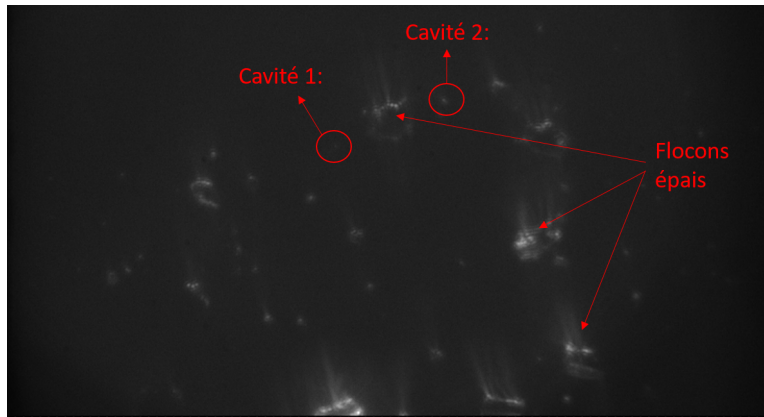


Figure 5.13 Image en illumination en champ sombre d'un échantillon de nanocavités.

Le spectre en champ sombre permet de déterminer approximativement la résonance de la cavité (voir section 5.1.1). Par exemple, les spectres correspondants à la cavité 1 et à la

cavité 2 à la figure 5.13 sont présentés à la figure 5.14. Ces spectres sont obtenus en utilisant un sténopé de $75 \mu\text{m}$ afin d'isoler seulement le signal provenant de la cavité.

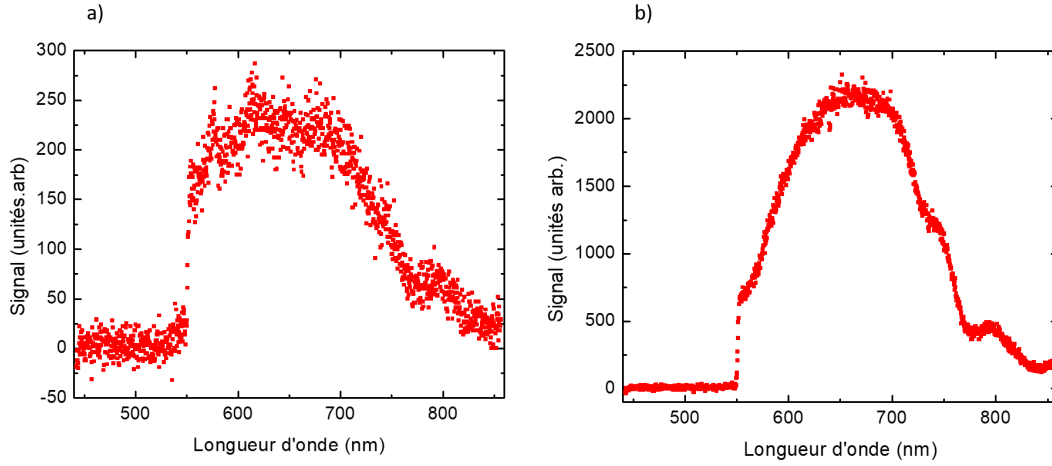


Figure 5.14 Spectre en champ sombre de la cavité 1 (a) et de la cavité 2 (b) de l'image 5.13.

Tout d'abord, l'illumination en champ sombre permet de déterminer la résonance en diffusion des cavités de l'échantillon. La PL du GaSe étant à environ 620 nm (pour des flocons ayant des épaisseurs de 10 nm et plus), la résonance en champ sombre de la cavité devrait être d'environ cette longueur d'onde afin d'obtenir une amplification du signal. Tel qu'illustré, pour les cavités 1 et 2, les spectres de diffusion ont bien une grande diffusion sur la plage de longueurs d'onde de 600-700 nm.

Une fois qu'une cavité est isolée, les spectres en fluorescence sont mesurés sous forme de cartes. La figure 5.15 présente une carte obtenue pour un échantillon de cavité. Cette mesure a été obtenue avec un laser supercontinuum *Fianium whitelase* ayant une émission centrée à 532 nm. La puissance d'excitation est de $p_{exc} = 1,3 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$. Un contrôleur piézoélectrique permet de faire un balayage sur une surface de $10 \mu\text{m}$ par $10 \mu\text{m}$ sur l'échantillon.

Un flocon de GaSe est visible sur la figure 5.15, délimité par un très faible signal en photoluminescence. Un nanocube sur le flocon est également visible. Ce dernier correspond à une augmentation ponctuelle de comptes sur l'échantillon. L'intensité est environ 7 fois plus grande à la position où le cube est déposé. Les spectres de PL de la cavité et du flocon sont présentés à la figure 5.16. Les spectres sont obtenus aux endroits indiqués sur la carte en PL de la figure 5.15 et pour une même puissance d'excitation. La figure 5.16 présente également les temps de vie pour les deux emplacements différents.

Les mesures de temps de vie associés au processus de recombinaison pour la cavité sont de $\tau_{c,cav} = 37 \pm 2 \text{ ps}$ et $\tau_{l,cav} = 229 \pm 5 \text{ ps}$ tandis qu'ils sont de $\tau_{c,flo} = 36 \pm 2 \text{ ps}$ et $\tau_{l,flo} = 237 \pm 12 \text{ ps}$

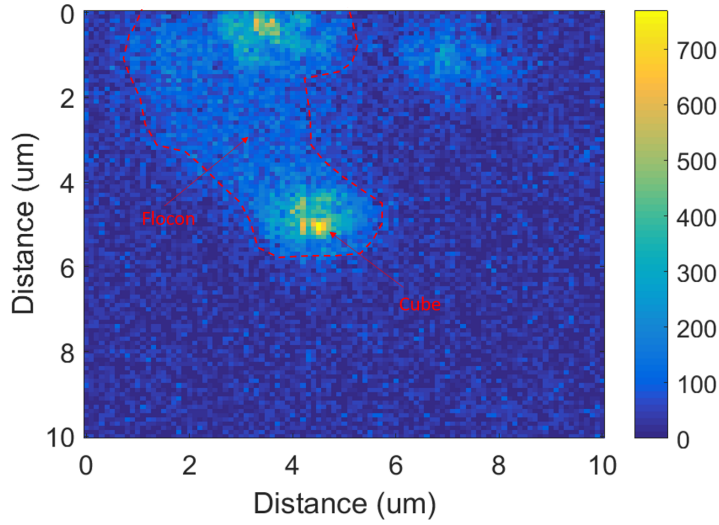


Figure 5.15 Carte de PL d'une nanocavité formé d'un flocon de GaSe entre une couche d'or de $e_{Au} = 75,13$ nm d'épaisseur et d'un nanocube de largeur $d_{Ag} = 75 \pm 10$ nm.

ps pour le flocon. D'après la figure 5.16, les temps de vie sont clairement limités par la réponse de l'instrumentation qui a un temps de vie court $\tau_{c,IRF} = 34,3 \pm 0,3$ ps et un temps de vie long de $\tau_{l,IRF} = 208 \pm 1$ ps. Il est donc impossible de déterminer l'amplification de PL par des mesures de temps de vie avec ce montage. Des temps de vie de recombinaison très courts pour le flocon indiquent une recombinaison de porteurs de charges dominés par la recombinaison en surface, ce qui indique à son tour que le flocon n'est pas très épais (voir résultat de la section 4.2).

Le facteur d'amplification EF peut être tiré des spectres de PL de la figure 5.16 en comparant l'intensité intégrée I_{PL} pour les deux emplacements. Il est de $EF = 7,4 \pm 0,2$, ce qui s'aligne très bien avec les résultats obtenus pour la carte de PL.

La figure 5.17 présente une carte de PL d'une deuxième cavité plasmonique. La présence du nanocube sur le flocon est marquée par une très grande augmentation du signal. Les spectres de PL et les mesures de temps de vie n'ont pu être mesurés de manière exacte due à l'oxydation rapide du flocon. Toutefois, le facteur d'amplification peut être estimé à $EF \approx 5$ pour cette cavité.

Toutefois, les résultats d'amplification sont très variables et une amplification n'a pas toujours été observée. En effet, un exemple de ceci est présenté à la figure 5.18, où l'image d'illumination en champ sombre et la carte de photoluminescence sont présentées pour un nanocube sur un flocon de GaSe. Le cube est très apparent sur l'image d'illumination en champ sombre, mais une augmentation de PL n'est pas mesurée (la carte de PL est centrée sur le cube).

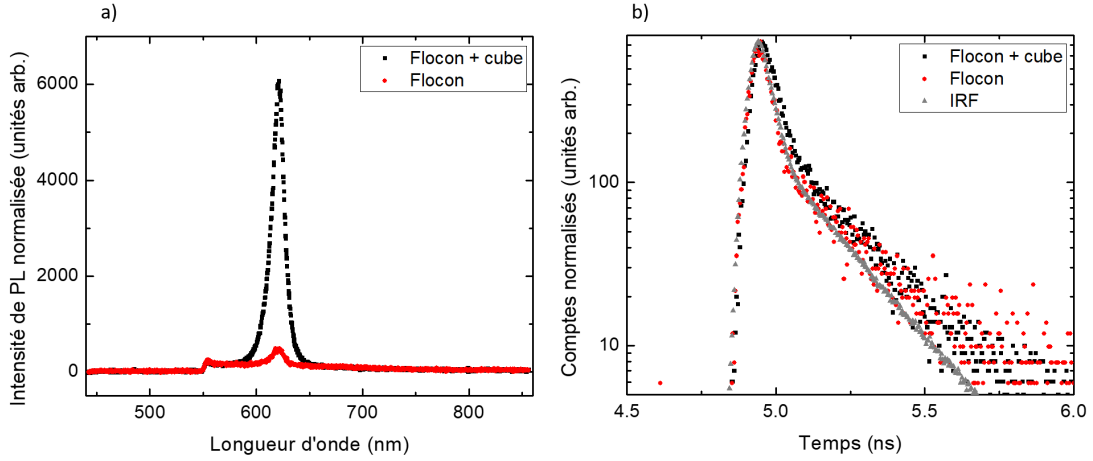


Figure 5.16 Spectres de PL (a) et mesures de temps de vie (b) de la cavité et du flocon. L'amplification de PL est clairement démontrée par les spectres de PL aux deux emplacements différents tandis que les temps de vie des processus de recombinaison sont limités par le temps de réponse de l'instrumentation (aussi présenté).

Ceci est une conséquence directe de la méthode de fabrication de ces nano-antennes. Effectivement, l'épaisseur du GaSe n'est pas contrôlée lors de l'exfoliation. Il est donc difficile de faire un bon design de cavité et ainsi avoir un bon chevauchement entre la longueur d'onde de résonance du mode plasmonique fondamental et la longueur d'onde d'émission du GaSe. En outre, les nanocubes sont déposés de façon aléatoire sur l'échantillon par enduction centrifuge (*spin coating*), ce qui complique davantage le couplage des modes plasmoniques à la PL du GaSe. Dans le cas de la figure 5.18, l'épaisseur du GaSe est trop grande pour qu'il y ait amplification. Ceci a été confirmé par la présence de franges d'interférence dans le spectre d'illumination en champ sombre.

En conclusion, une amplification modeste de la PL du GaSe a été démontrée. En effet, un facteur d'amplification maximal (par rapport aux autres cavités mesurées) de $EF = 7,4 \pm 0,2$ a été déterminé pour une émission à $\lambda_c = 620$ nm pour un flocon de GaSe dans une cavité plasmonique plutôt que le même flocon de GaSe hors de la cavité. Cette amplification modeste est principalement due au grand indice de réfraction du GaSe, qui dans un premier temps diminue grandement l'efficacité quantique et qui dans un deuxième temps pousse la résonance du mode fondamental de la cavité dans l'infrarouge. Le signal de PL du GaSe étant à 620 nm pour un échantillon massif et encore plus petit pour de très minces flocons, il y a définitivement un problème au niveau du couplage de la longueur d'onde d'émission du GaSe et de la longueur d'onde du mode fondamental de la cavité. Une solution possible à ce problème serait de diminuer la taille de l'interstice jusqu'à des dimensions suffisamment

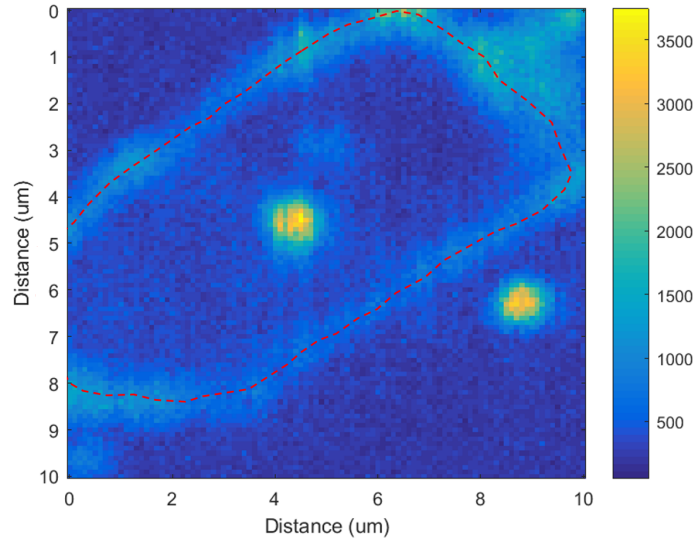


Figure 5.17 Carte de PL d'une nanocavité formée d'un flocon de GaSe entre une couche d'or de $e_{Au} \approx 75$ nm d'épaisseur et d'un nanocube de largeur $d_{Ag} = 75 \pm 10$ nm.

petites afin de coupler les modes de résonances de 2e ordre de cavité au signal de PL. Dans ce cas, il serait possible d'obtenir une amplification beaucoup plus grande. D'un point de vue expérimental, les mesures devront se faire dans une enceinte sous vide de façon à éviter l'oxydation du flocon.

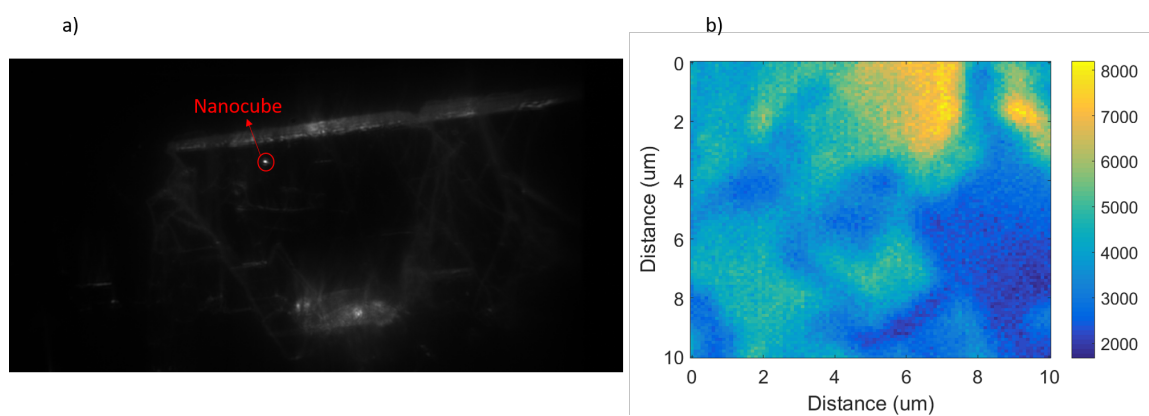


Figure 5.18 a) Image d'illumination en champ sombre d'un cube sur un flocon de GaSe. b) Carte de PL de 10 μm par 10 μm centrée sur le nanocube. Une augmentation ponctuelle de PL n'est pas observée à l'emplacement du cube.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

En conclusion, le but principal de ce projet était de faire le couplage du GaSe, matériau lamellaire, à des cavités plasmoniques, ce qui a été réalisé. Pour faire ceci, une meilleure connaissance des transitions dans le sélénure de gallium était nécessaire, ainsi qu'une meilleure connaissance des effets des paramètres géométriques de l'antenne.

Des mesures de photoluminescences sur le GaSe ont été effectuées. Dans un premier temps, les mesures sur le cristal de GaSe sont présentées où une dépendance en puissance surquadratique dans un régime de basse puissance d'excitation a été mesurée. Ceci est accompagné d'une dépendance bi-exponentielle de la PL en fonction du temps, où deux temps de recombinaison distincts sont déterminés. Des mesures de PL en fonction de la température ont permis de déterminer l'évolution de la transition directe en fonction de la température. La dépendance en puissance surquadratique a été mesurée pour toutes les températures entre 80 K et 296 K. Des mesures sur des flocons de GaSe, exfoliés mécaniquement à partir du cristal, ont également été effectuées. À basse puissance d'excitation, une dépendance surlinéaire de la PL en fonction de la puissance d'excitation a été mesurée. De plus, une diminution des temps de vie associés aux processus de recombinaison dans le matériau a été déterminée par rapport aux mesures sur le cristal. Afin de mieux comprendre ces résultats, une modélisation des processus de recombinaison est présentée. Une dépendance surquadratique de la PL est expliquée par deux facteurs importants. Le premier est le pompage d'électrons au point M de la bande de conduction et ensuite un transfert de ces électrons au point Γ avant de recombiner. Le deuxième est la présence de défauts.

En raison de la complexité de la recombinaison des porteurs de charge dans le GaSe, il est très difficile de déterminer avec certitude la raison pour laquelle il y a une dépendance en puissance surquadratique en fonction de la puissance d'excitation. Les coefficients de transfert des porteurs de charges reliés aux piégeages, aux transferts électroniques d'un minimum de la LCB à l'autre et le coefficient de recombinaison radiatif ne sont pas déterminés. Il est donc difficile de savoir si les modèles de recombinaison proposés sont exacts, ou que la dépendance surquadratique est due à un autre phénomène. La tâche étant difficile et les processus de recombinaison n'étant pas le sujet principal de ce mémoire, les valeurs exactes des coefficients n'ont pas été déterminées.

Des simulations par éléments finis ont été effectuées pour étudier le mécanisme d'amplification de l'antenne nanoplasmonique. La longueur d'onde de résonance fondamentale de la cavité plasmonique, ainsi que l'amplification maximale d'un émetteur intégré dans la cavité, a été

déterminé en fonction de la largeur du nanocube, de la largeur de l'interstice et de l'indice de réfraction dans la cavité. En outre, les simulations ont permis d'observer la redirection de l'émission d'un dipôle hors plan par l'antenne ce qui permet une meilleure collection de la PL par des mesures conventionnelles. Finalement, le couplage du GaSe mince aux cavités plasmoniques a été réalisé. Une amplification d'un facteur $EF = 7,4 \pm 0,2$ a été démontré.

L'amplification maximale de $7,4 \pm 0,2$ mesurée est très modeste par rapport à ce qui était espéré. Effectivement, pour le même système NCOM couplé à une monocouche de MoS₂, un facteur d'amplification de 56 a été démontré [22]. Cette petite amplification de la PL du GaSe est due à un mauvais couplage de la longueur d'onde d'émission à la longueur d'onde de résonance fondamentale de la cavité. L'épaisseur des flocons de GaSe et le dépôt des nanocubes d'argent n'étant pas contrôlés, il est difficile d'obtenir une cavité démontrant une très grande amplification. Pour les mesures présentées, il est crédible que les flocons de GaSe soient trop épais pour permettre une bonne amplification.

Toutefois, le couplage du GaSe, ou autre matériau bidimensionnel, aux cavités plasmoniques est très prometteur. En premier lieu, la recombinaison des porteurs de charges dans le cristal de GaSe, sujet important de ce mémoire, peut être déterminée de façon exacte. Ceci permettrait une meilleure compréhension des propriétés optiques du matériau pour d'éventuelles applications. Utilisant les mesures de dépendances en puissance et de temps de vie du cristal de GaSe, il est possible de déterminer les coefficients reliés aux transitions SRH, à la transition radiative et aux coefficients de transferts entre les deux minimums de la LCB en procédant à des ajustements de courbes sur les mesures expérimentales. Ceci permettrait de valider les modèles de recombinaison proposés. En outre, des mesures de PL à des températures plus basses que 80 K permettraient de vérifier la dépendance surquadratique à ces températures, et ainsi obtenir plus d'indices par rapport aux processus de recombinaison dans le matériau.

L'amplification de la PL de matériaux 2D à l'aide de cavités plasmoniques peut être facilement améliorée. En effet, l'utilisation des simulations permet de déterminer la longueur d'onde de résonance de la cavité en fonction des paramètres géométriques, ce qui permet de faire une antenne accordée à n'importe quelle longueur d'onde. De minces flocons de GaSe peuvent être crûs par une méthode de dépôt en phase vapeur [10], ce qui permet d'avoir un meilleur contrôle sur la largeur de l'interstice. Également, il est possible de contrôler la taille des nanocubes en contrôlant leur temps de synthèse [69] ou d'utiliser d'autres matériaux plasmoniques (or, alliage or-argent). Il est donc possible de fabriquer une antenne nanoplasmonique avec des dimensions très précises, et donc contrôler la longueur d'onde de résonance de la cavité. Une cavité faite sur mesure pour une monocouche de GaSe, dont la transition est de 3,5 eV [12], permettra enfin de réaliser des mesures optiques sur cette dernière.

RÉFÉRENCES

- [1] K. Ueno, H. Abe, K. Saiki, and A. Koma, “Heteroepitaxy of layered semiconductor gas on a GaS(III)Sb surface,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 8, pp. L1352–L1354, 1991.
- [2] O. Madelung, *Semiconductors other than Group IV Elements and III-V Compounds*. 1992.
- [3] K. A. Kokh, V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, A. Kozhukhov, E. A. Maximovskiy, L. D. Pokrovsky, A. R. Tsygankova, and A. I. Saprykin, “Defects in GaSe grown by Bridgman method,” *Journal of Microscopy*, vol. 256, no. 3, pp. 208–212, 2014.
- [4] L. Plucinski, R. Johnson, B. Kowalski, K. Kopalko, B. Orlowski, Z. Kovalyuk, and G. Lashkarev, “Electronic band structure of GaSe(0001) : Angle-resolved photoemission and ab initio theory,” *Physical Review B*, vol. 68, pp. 1–8, 2003.
- [5] D. Olguín, A. Rubio-Ponce, and A. Cantarero, “Ab initio electronic band structure study of III–VI layered semiconductors,” *The European Physical Journal B*, vol. 86, no. 8, p. 350, 2013.
- [6] A. Segura, J. Bouvier, M. V. Andrés, F. J. Manjón, and V. Muñoz, “Strong optical nonlinearities in gallium and indium selenides related to inter-valence-band transitions induced by light pulses,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 7, pp. 4075–4084, 1997.
- [7] V. Capozzi, “Direct and indirect excitonic emission in GaSe,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 2, pp. 836–840, 1981.
- [8] V. Capozzi, “Kinetics of radiative recombinations in GaSe and influence of Cu doping on the luminescence spectra,” *Physical Review B*, vol. 28, no. 8, pp. 4620–4627, 1983.
- [9] Y. Fan, M. Bauer, L. Kador, K. R. Allakhverdiev, and E. Y. Salaev, “Photoluminescence frequency up-conversion in GaSe single crystals as studied by confocal microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 3, pp. 1081–1086, 2002.
- [10] X. Li, M.-W. Lin, A. Puretzky, J. C. Idrobo, C. Ma, M. Chi, M. Yoon, C. M. Rouleau, I. I. Kravchenko, D. B. Geohegan, and K. Xiao, “Controlled Vapor Phase Growth of Single Crystalline, Two-Dimensional GaSe Crystals with High Photoresponse,” *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 5497, 2014.
- [11] D. V. Rybkovskiy, A. V. Osadchy, and E. D. Obraztsova, “Transition from parabolic to ring-shaped valence band maximum in few-layer GaS, GaSe, and InSe,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 90, no. 23, pp. 1–9, 2014.

- [12] Z. B. Aziza, D. Pierucci, H. Henck, M. G. Silly, C. David, M. Yoon, F. Sirotti, K. Xiao, M. Eddrief, J.-c. Girard, and A. Ouerghi, “Tunable Quasiparticle Band Gap in Few Layers GaSe / graphene Van der Waals Heterostructures,” *Submitted*, vol. 035407, pp. 1–8, 2017.
- [13] D. Andres-Penares, A. Cros, J. Martinez-Pastor, and J. Sanchez-Royo, “Quantum size Confinement in Gallium Selenide Nanosheets : Band Gap Tunability versus Stability Limitation,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 17, p. 175701, 2017.
- [14] G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas,” *Nature Photonics*, vol. 8, no. 11, pp. 835–840, 2014.
- [15] C. Ciraci, A. Rose, C. Argyropoulos, and D. R. Smith, “Numerical studies of the modification of photodynamic processes by film-coupled plasmonic nanoparticles,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 31, no. 11, p. 2601, 2014.
- [16] A. Rose, T. B. Hoang, F. McGuire, J. J. Mock, C. Ciraci, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Control of radiative processes using tunable plasmonic nanopatch antennas,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 8, pp. 4797–4802, 2014.
- [17] G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas,” *Nature Photonics*, vol. 8, no. 11, pp. 835–840, 2014.
- [18] G. M. Akselrod, J. Huang, T. B. Hoang, P. T. Bowen, L. Su, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Large-Area Metasurface Perfect Absorbers from Visible to Near-Infrared,” *Advanced Materials*, pp. 1–7, 2015.
- [19] J. B. Lassiter, F. McGuire, J. J. Mock, C. Ciraci, R. T. Hill, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith, “Plasmonic waveguide modes of film-coupled metallic nanocubes,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 12, pp. 5866–5872, 2013.
- [20] T. B. Hoang, G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas,” *Nature communications*, vol. 6, p. 7788, 2015.
- [21] T. B. Hoang, G. M. Akselrod, and M. H. Mikkelsen, “Ultrafast Room-Temperature Single Photon Emission from Quantum Dots Coupled to Plasmonic Nanocavities,” *Nano Letters*, vol. 16, no. 1, pp. 270–275, 2016.
- [22] G. M. Akselrod, T. Ming, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, Y. Lin, X. Ling, D. R. Smith, J. Kong, and M. H. Mikkelsen, “Leveraging nanocavity harmonics for control of optical processes in 2d semiconductors,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 5, pp. 3578–3584, 2015.

- [23] Y. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [24] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [25] S. Das, H. Y. Chen, A. V. Penumatcha, and J. Appenzeller, “High performance multi-layer MoS₂ transistors with scandium contacts,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 1, pp. 100–105, 2013.
- [26] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [27] K. R. Allakhverdiev, M. Ö. Yetis, S. Özbek, T. K. Baykara, and E. Y. Salaev, “Effective nonlinear GaSe crystal. Optical properties and applications,” *Laser Physics*, vol. 19, no. 5, pp. 1092–1104, 2009.
- [28] Y. Tang, W. Xie, K. C. Mandal, J. A. McGuire, and C. W. Lai, “Optical and spin polarization dynamics in GaSe nanoslabs,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 91, no. 19, pp. 1–5, 2015.
- [29] Y. Tang, W. Xie, K. C. Mandal, J. A. McGuire, and C. W. Lai, “Exciton spin dynamics in GaSe,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 11, 2015.
- [30] D. J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H. S. S. R. Matte, M. Grayson, C. N. R. Rao, and V. P. Dravid, “GaS and GaSe ultrathin layer transistors,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 26, pp. 3549–3554, 2012.
- [31] E. Mooser and M. Schlüter, “The band-gap excitons in gallium selenide,” *Il Nuovo Cimento*, vol. 18, no. 1, pp. 164–208, 1973.
- [32] A. Bergeron, J. Ibrahim, R. Leonelli, and S. Francoeur, “Oxidation dynamics of ultrathin GaSe probed through Raman spectroscopy,” *Applied physics letters*, vol. 241901, 2016.
- [33] O. D. Pozo-Zamudio, S. Schwarz, M. Sich, I. A. Akimov, M. Bayer, R. C. Schofield, E. A. Chekhovich, B. J. Robinson, N. D. Kay, O. V. Kolosov, A. I. Dmitriev, G. V. Lashkarev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, and A. I. Tartakovskii, “Photoluminescence of two-dimensional GaTe and GaSe films,” *2D Materials*, vol. 2, no. 3, p. 035010, 2015.
- [34] T. V. Shahbazyan and M. I. Stockman, *Plasmonics : Theory and applications*. London : Springer, 2013.
- [35] C. H. Lee, S. Krishnamoorthy, D. J. O’Hara, M. R. Brenner, J. M. Johnson, J. S. Jamison, R. C. Myers, R. K. Kawakami, J. Hwang, and S. Rajan, “Molecular beam epitaxy of 2D-layered gallium selenide on GaN substrates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 9, 2017.

- [36] N. C. Fernelius, “Properties of gallium selenide single crystal,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 28, no. 4, pp. 275–353, 1994.
- [37] J. C. A. Gouskov and L. Gouskov, “Growth and characterization of iii-vi layered crystals like GaSe , GaTe , InSe , $\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}$,” *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 5, pp. 323–413, 1982.
- [38] J. V. McCanny and R. B. Murray, “The band structures of gallium and indium selenide,” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 10, no. 8, pp. 1211–1222, 2001.
- [39] M. Camara, a. Mauger, and I. Devos, “Electronic structure of the layer compounds GaSe and InSe in a tight-binding approach,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 12, pp. 1–12, 2002.
- [40] V. Capozzi, D. Fisica, and I. Povo, “Spontaneous and optically amplified luminescence from exciton-exciton collisions in GaSe at liquid-He temperature,” vol. 28, no. 8, 1983.
- [41] I. E. Gap, “Indirect Energy Gap in GaSe and GaS ,” vol. 129, pp. 129–131, 1969.
- [42] M. A. Green and M. J. Keevers, “Optical Properties of Intrinsic Silicon at 300K,” *Prog. Photovolt.*, vol. 3, no. November 1994, pp. 189–192, 1995.
- [43] M. Levinstein, *Handbook series on semiconductors volume 1*, vol. 1 of *Handbook series on semiconductors*. P.O Box 128, Farrer Road, Singapore 912805 : World scientific publishing Co. Pte. Ltd, 1996.
- [44] P. Li and I. Appelbaum, “Symmetry, distorted band structure, and spin-orbit coupling of group-III metal-monochalcogenide monolayers,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 92, no. 19, pp. 1–12, 2015.
- [45] G. F. K. et al, *Properties of the thirty-two point groups*, vol. 1. Cambridge, Massachusetts : The M.I.T. press, 1963.
- [46] V. Capozzi and M. Montagna, “Optical spectroscopy of extrinsic recombinations in gallium selenide,” *Physical Review B*, vol. 40, no. 5, pp. 3182–3190, 1989.
- [47] K. Vodopyanov, V. Voevodin, and P. Schunemann, “Two-photon absorption in GaSe and CdGeAs_2 ,” *Conference on Lasers and Electro-Optics*, no. October, pp. 477–478, 1999.
- [48] C. Angermann, P. Karich, L. Kador, K. R. Allakhverdiev, T. Baykara, and E. Y. Salaev, “Resonance enhancement of nonlinear photoluminescence in gallium selenide and related compounds,” *Quantum Electronics*, vol. 42, no. 5, pp. 457–461, 2012.
- [49] S. Zahner, L. Kador, K. R. Allakhverdiev, E. Y. Salaev, and M. F. Huseyinolu, “Fluorescence lifetime imaging microscopy and polar-plot analysis of gallium selenide crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 4, 2014.

- [50] H. Huang, P. Wang, Y. Gao, X. Wang, T. Lin, J. Wang, L. Liao, J. Sun, X. Meng, Z. Huang, X. Chen, and J. Chu, “Highly sensitive phototransistor based on GaSe nano-sheets,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 14, 2015.
- [51] D. J. Late, B. Liu, H. S. S. R. Matte, C. N. R. Rao, and V. P. Dravid, “Rapid characterization of ultrathin layers of chalcogenides on SiO₂/Si substrates,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 9, pp. 1894–1905, 2012.
- [52] R. Chikkaraddy, X. Zheng, F. Benz, L. J. Brooks, B. de Nijs, C. Carnegie, M.-E. Klee-mann, J. Mertens, R. W. Bowman, G. A. E. Vandenbosch, V. V. Moshchalkov, and J. J. Baumberg, “How Ultranarrow Gap Symmetries Control Plasmonic Nanocavity Modes : From Cubes to Spheres in the Nanoparticle-on-Mirror,” *ACS Photonics*, p. acsphoto-nics.6b00908, 2017.
- [53] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, “Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface,” *Physical Review A*, vol. 12, no. 4, pp. 1448–1452, 1974.
- [54] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, “Lifetime of an excited molecule near a metal mirror : Energy transfer in the Eu[sup 3 +]/silver system,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 60, no. 5, pp. 2184–2185, 1974.
- [55] K. H. Tews, “Zur Variation von Lumineszens-Lebensdauern,” *Annalen der Physik*, vol. 484, no. 2, pp. 97–120, 1973.
- [56] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, “Frequency shifts of an electric-dipole transition near a partially reflecting surface,” *Physical Review A*, vol. 12, no. 4, pp. 1448–1452, 1975.
- [57] Y. Borenstein, F. Abelès, and T. Lopez-Rios, “Frequency shifts of an ensemble of electric dipole resonances near a conducting surface,” *Physical Review Letters*, vol. 53, no. 8, p. 854, 1984.
- [58] E.M.Purcell, “Spontaneous emission probabilities at radio frequencies,” *Physical Re-views*, vol. 69, p. 681, 1946.
- [59] G. Lévêque and O. J. F. Martin, “Tunable composite nanoparticle for plasmonics.,” *Optics letters*, vol. 31, no. 18, pp. 2750–2752, 2006.
- [60] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith, “Controlled reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas : Supplementary Information,” *Nature*, vol. 492, no. 7427, 2012.
- [61] J. Mock, R. Hill, A. Degiron, and S. Zauscher, “... -Dependent Plasmon Resonant Coupling between a Gold Nanoparticle and Gold Film,” *Nano Letters*, 2008.

- [62] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith, “Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas,” *Nature*, vol. 492, no. 7427, pp. 86–9, 2012.
- [63] G. Gilliland, *Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors*. 1997.
- [64] *New light sources for time-correlated single-photon counting in commercially available spectrometers*, vol. 6372, 2006.
- [65] H. Wang, C. Zhang, and F. Rana, “Surface Recombination Limited Lifetimes of Photoexcited Carriers in Few-Layer Transition Metal Dichalcogenide MoS₂,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 12, pp. 8204–8210, 2015.
- [66] V. Capozzi, M. D. Giulio, S. Galassini, C. Manfredotti, and A. Tepore, “Lifetime and diffusion length of electrons in p-GaSe by photovoltaic effect measurements at room temperature,” vol. 1, pp. 50–53, 1981.
- [67] M. Kepińska, M. Nowak, P. Duka, and B. Kauch, “Spectrogoniometric determination of refractive indices of GaSe,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 13, pp. 3792–3796, 2009.
- [68] J.-s. Lee, T.-l. Song, J.-k. Du, and J.-g. Yook, “Near-Field to Far-Field Transformation Based on Stratton-Chu Formula for EMC Measurements,” pp. 606–607, 2013.
- [69] Q. Zhang, W. Li, L. P. Wen, J. Chen, and Y. Xia, “Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF₃COOAg as a precursor,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 16, no. 33, pp. 10234–10239, 2010.